BAND XII NEUE FOLGE LIEFERUNG 1

BAND VI

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Köln a. Rh. / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Biltz** - Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Dubský**-Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Heidelberg, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **G. Embden** - Frankfurt a. M., **H. v. Euler**-Stockholm, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **O. Fürth**-Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Frankfurt a. M., **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-New York, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann**-Berlin, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff** - Minneapolis, **G. Lunde** - Stavanger, **K. L. Maljaroff** - Moskau, **A. Martini** - Rosario, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **H. Molisch** - Wien, **J. M. Nelson** - New York, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth** - Königsberg, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Přibram**-Prag, **K. Rast**-Leverkusen, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys** - Graz, **E. Starkenstein** - Prag, **Z. Stary** - Prag, **W. Stepp** - Breslau, **J. Stoklasa** - Prag, **K. Thomas**-Leipzig, **J. Tillmans**-Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Winterstein** - Breslau, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

M. Nießner: Neue Wege zur chemischen Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen (mit Tafel I bis IV) 1

J. Heyrovský: Anwendung der polarographischen Methode in der Mikroanalyse (mit 33 Textfiguren) 25

J. Tischer: Zur kolorimetrischen Bestimmung kleinster Magnesiummengen in reinen Magnesiumsalzlösungen und bei Gegenwart von Calcium (mit 6 Textfiguren) 65

P. L. Kirk and A. G. McCalla: A Convenient Micro Combustion Method for Carbon and Hydrogen Determination (with figure) 87

L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge, VII. Über Kristallfällungen mit Merkuronitrat (mit Tafel V bis VII) . . . 98

F. Vetter: Mikroanalytische Methoden im Industrielaboratorium, IV. Die Anwendung des „Mikro-Dumas" auf Substanzen mit kleinem N-Gehalt 102

A. Martini: Über eine neue, äußerst empfindliche Reaktion des Koffeins und deren Anwendung zum lokalisierten Nachweis dieses Purinderivats in vegetabilischen Geweben (mit Tafel VIII) 109

A. Martini: Über eine neue empfindliche mikrochemische Reaktion des Kokains (mit Tafel IX) 111

A. Martini: Über eine neue mikrochemische Reaktion zur Erkennung des Mo, V und W (mit Tafel X) 112

A. Schloemer: Mikrohalogenbestimmung ohne Verbrennung, durch Fällung aus organischen Lösungsmitteln, anwendbar bei Substanzen, die das Halogen in leicht ionisierbarer Form enthalten 114

E. Rauterberg: Entgegnung zur Bemerkung von Hans Kleinmann zu meiner Arbeit „Mikrophosphorsäure-Bestimmung mit Strychninmolybdat". Mit einem Schlußwort von H. Kleinmann 117

Mit 40 Abbildungen im Text, 10 Tafeln und zahlreichen Tabellen

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1932

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach Prof. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach Prof. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

Digitized by the Internet Archive
in 2024

https://archive.org/details/mikrochimica-acta_1932_12_1

BAND XII NEUE FOLGE 1933
BAND VI

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von
W. BÖTTGER, Leipzig / F. EMICH, Graz / H. EPPINGER, Köln a. Rh. / F. FEIGL, Wien
H. LIEB, Graz / H. MOLISCH, Wien / F. PREGL †, Graz / R. WASICKY, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, H. V. Arny - New York, Y. Asahina - Tokio, G. Barger - Edinburgh,
A. Benedetti - Pichler - New York, R. Berg - Königsberg, G. Bertrand - Paris, W. Biltz - Hannover,
C. Bock - Milwaukee, E. M. Chamot - Ithaca, O. Dafert - Wien, G. Denigès - Bordeaux, J. Dubský - Brünn,
R. Eder - Zürich, S. Edlbacher - Basel, R. Ehrenberg - Göttingen, G. Embden - Frankfurt a. M.,
H. v. Euler - Stockholm, B. Flaschenträger - Zürich, E. Freund - Wien, A. Friedrich - Wien,
F. Fuhrmann - Graz, O. Fürth - Wien, W. Geilmann - Hannover, W. C. de Graaf - Utrecht,
H. Gravestein - Delft, H. G. Greenish - London, R. Grengg - Wien, F. L. Hahn - Frankfurt a. M.,
A. Haitinger - Wien, F. Haurowitz - Prag, K. Heller - Prag, J. Heyrovský - Prag, L. van Itallie - Leiden,
H. Jansch - Wien, S. Kakiuchi - Tokio, J. Kendall - New York, J. Kisser - Wien, G. Klein - Heidelberg,
H. Kleinmann - Berlin, P. D. C. Kley - Delft, F. Knoop - Tübingen, L. Kofler - Innsbruck,
J. M. Kolthoff - Minneapolis, G. Lunde - Stavanger K. L. Maljaroff - Moskau, A. Martini - Rosario,
A. Mayrhofer - Wien, L. B. Mendel - New Haven, A. Miolati - Padova J. M. Nelson - New York,
J. B. Niederl - New York, W. Nonnenbruch - Prag, F. Paneth - Königsberg, J. K. Parnas - Lemberg,
F. Patzelt - Wien, W. Pauli - Wien, E. Philippi - Innsbruck, L. Pincussen - Berlin,
D. Prianischnikow - Moskau, H. Přibram - Prag, K. Rast - Leverkusen, P. Rona - Berlin, L. Rosenthaler - Bern,
O. Ruff - Breslau, H. Schmalfuß - Hamburg, E. Schmitz - Breslau, N. Schoorl - Utrecht, F. Schulz - Jena,
E. Schwarz - Wien, Y. Shibata - Tokio, H. Siedentopf - Jena, E. v. Skramlik - Jena, D. D. van Slyke - New York,
A. Soltys - Graz, E. Starkenstein - Prag, Z. Stary - Prag, W. Stepp - Breslau, A. Stock - Karlsruhe,
J. Stoklasa - Prag, K. Thomas - Leipzig, J. Tillmans - Frankfurt a. M., A. Tschermak - Seysenegg - Prag,
A. Tschirch - Bern, C. Urbach - Prag, A. Viehoever - Philadelphia. C. Weygand - Leipzig,
H. Winterstein - Breslau, O. Wintersteiner - New York, F. Zaribnicky - Wien, R. Zeynek - Prag.

Mit 64 Abbildungen im Text, 15 Tafeln
und zahlreichen Tabellen

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1933

INHALTSVERZEICHNIS.

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

Seite

Bibikowa, V., siehe E. Kronmann und V. Bibikowa.
Bruckner, V., Bemerkungen zur Mikro-Methoxylbestimmung 153
Detwiler, E. B. and M. L. Willard, Some Metallic of Beta-Naphthylamine and its Hydrochloride 361
Dubský, J. V. und J. Trtílek, Mikromaßanalyse unter Benützung von Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon als Indikator (Merkurimetrie) 315
Dubský, J. V. und E. Hauer, Eine mikroacidimetrische Methode für die Nickelbestimmung 321
Feigl, F. und E. Rajmann, Über den Nachweis von Fluor mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 133
Feigl, F. und E. Fränkel, Über den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 303
Fischer, R., Über den Polymorphismus des Phenarsazinchlorids (Adamsits) 257
Fränkel, E., siehe Feigl, F. und E. Fränkel.
Gorbach, G., Eine neue Mikroextraktionsapparatur 161
Grünsteidl, E., Jodkalium als Tüpfelreagens für einige Schwermetalle . . 169
Grünsteidl, E., Über den Einfluß von Filtrierpapier auf Chlorwasserstoffsäure 174
Hahn, F. L., Die Endpunktsbestimmung bei Mikrotitrationen. Bemerkungen zu den Arbeiten von H. M. Partridge 264
Haitinger, M., Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn Erich Tiede 270
Hauer, E., siehe Dubský, J. V. und E. Hauer.
Hecht, F., Quantitative Mikro-Gesamtanalysen von Ceylon-Thorianiten . . 193
Hecht, F. und W. Reich-Rohrwig, Quantitative Mikro-Gesamtanalysen von Uraniniten 281
Herndlhofer, E., Eine neue Methode zur quantitativen Coffeinbestimmung auf nephelometrischem Wege 227
Heyrovsky, J., Anwendung der polarographischen Methode in der Mikroanalyse 25
Kirk, P. L. and A. G. McCalla, A Convenient Micro Combustion Method for Carbon and Hydrogen Determination 87
Kisser, J. und K. Lettmayr, Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Tüpfelreaktionen für quantitative Zwecke 235

Seite

KLEINMANN, H., Schlußwort zur Bemerkung von EDUARD RAUTERBERG . 118

KOMAROWSKY, A. S. und S. M. KORENMANN, Empfindlicher Ceriumnachweis mittels Phosphormolybdänsäure und über einige Fälle der Molybdänblaubildung in alkalischer Lösung 211

KORENMANN, S. M., siehe KOMAROWSKY, A. S. und S. M. KORENMANN.

KRONMANN, F. und V. BIBIKOWA, Zum mikrochemischen Nachweis des Rheniums. Vorläufige Mitteilung 187

LETTMAYR, K., siehe KISSER, J. und K. LETTMAYR.

MARTINI, A., Über eine neue, äußerst empfindliche Reaktion des Koffeins und deren Anwendung zum lokalisierten Nachweis dieses Purinderivats in vegetabilischen Geweben 109

MARTINI, A., Über eine neue empfindliche mikrochemische Reaktion des Kokains 111

MARTINI, A., Über eine neue mikrochemische Reaktion zur Erkenntnis des Mo, V und W 112

MCCALLA, A. G., siehe KIRK, P. L. und A. G. MCCALLA.

MOUQUIN, H. and S. NATELSON, Equilibrium forces acting on free drops in irregular capillaries 293

MÜLLER, H., Die Verwendung von $\alpha\,\alpha'$-Dipyridyl zur Bestimmung von Ferro- und Gesamteisen in natürlichen Wässern 307

NATELSON, S., siehe MOUQUIN, H. and S. NATELSON.

NIESSNER, M., Neue Wege zur chemischen Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen 1

OKÁČ, A., Über die Rührung des Bades durch Einblasen von Gas bei der Mikroelektroanalyse 205

PETERSEN, S., Pepsinbestimmung im Mageninhalt mit Hilfe des Pulfrich-Photometers nach Zeiß 215

RAJMANN, E., siehe FEIGL, F. und E. RAJMANN.

RAUTERBERG, E., Entgegnung zur Bemerkung von HANS KLEINMANN zu meiner Arbeit: „Mikrophosphorsäure-Bestimmung mit Strychninmolybdat 117

REICH-ROHRWIG, W., Ein Wasserbad für mikroanalytische Zwecke . . . 189

REICH-ROHRWIG, W., siehe HECHT, F. und W. REICH-ROHRWIG.

RIECHE, A., Neuere Erfahrungen über die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Mikrosiedemethode 129

ROSENTHALER, L., Kleine mikrochemische Beiträge, VII. Über Kristallfällungen mit Merkuronitrat 98

SANDRUS, H. J. and M. L. WILLARD, Preliminary Paper on the Microchemical Identification of Caffeine 137

SCHLOEMER, A., Mikrohalogenbestimmung ohne Verbrennung, durch Fällung aus organischen Lösungsmitteln, anwendbar bei Substanzen, die das Halogen in leicht ionisierbarer Form enthalten 114

SCHWARZ VON BERGKAMPF, E., Röntgenspektrograph zur Mikroanalyse . 231

SPERRY, W. M., Note on the Influence of Electrical Charge in Micro Gravimetric Analysis 151

Seite

Sweemer, A. De, L'emploi du thiocyanate de cobalt comme réactif microchimique du mercure 223

Tiede, E., Bemerkung zu den Veröffentlichungen von Herrn Max Haitinger (Wien) über „Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop“ 269

Tischer, J., Zur kolorimetrischen Bestimmung kleinster Magnesiummengen in reinen Magnesiumsalzlösungen und bei Gegenwart von Calcium . . 65

Trtílek, J., siehe Dubský, J. V. und J. Trtílek.

Vetter, F., Mikroanalytische Methoden im Industrielaboratorium, IV. Die Anwendung des „Mikro-Dumas“ auf Substanzen mit kleinem Stickstoffgehalt 102

Wagenaar, M., Der mikrochemische Nachweis von Novocain 143

Willard, M. L., siehe Detwiler, E. B. and M. L. Willard.

Willard, M. L., siehe Sandrus, H. J. and M. L. Willard.

Winckelmann, J., Über einige neue Methoden der qualitativen Mikroanalyse 119

B. SAMMELREFERATE.

Heller, K., Aluminium, Chrom, Eisen, Titan, Uran 327

Heller, K., Kobalt, Nickel, Mangan, Zink 375

Stary, Z., Mikrobestimmung des Eisens in biologischem Material 355

C. BÜCHERSCHAU 272, 396

D. VARIA 279, 401

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, BAND XII (1932/33).

(Die *kursiv* gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

Seite

Adamsit, Über den Polymorphismus des Phenarsazinchlorids (Adamsits) (R. Fischer) 257
Aluminium, Sammelreferat: Aluminium, Chrom, Eisen, Titan, Uran (K. Heller) 327
Atlas zum Gebrauche bei der mikrochemischen Analyse (A. C. Huysse) 273
Badrühren, Über die Rührung des Bades durch Einblasen von Gas bei der Mikroelektroanalyse (A. Okáč) 205
Blut, Seine Pathologie und Physiologie (L. J. Henderson und M. Tennenbaum) 399
Cerium, Empfindlicher Ceriumnachweis mittels Phosphormolybdänsäure und über einige Fälle der Molybdänblaubildung in alkalischer Lösung (A. S. Komarowsky und S. M. Korenmann) 211
Chlor, Mikromaßanalyse unter Benützung von Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon als Indikator (Merkurimetrie) (J. V. Dubsky und J. Trtílek) 315
Chlorwasserstoffsäure, Über den Einfluß von Filtrierpapier auf Chlorwasserstoffsäure (E. Grünsteidl) 174
Chrom, Sammelreferat: Aluminium, Chrom, Eisen, Titan, Uran (K. Heller) 327
Eisen, Die Verwendung von α-α'-Dipyridyl zur Bestimmung von Ferro- und Gesamteisen in natürlichen Wässern (H. Müller) 307
Eisen, Sammelreferat: Aluminium, Chrom, Eisen, Titan, Uran (K. Heller) 327
Eisen, Sammelreferat: Mikrobestimmung des Eisens in biologischem Material (Z. Stary) 355
Elektrische Ladung, Note on the Influence of Electrical Charge in Micro-Gravimetric Analysis (W. M. Sperry) 151
Elektrolyte (H. Falkenhagen) 399
Endpunktsbestimmung bei Mikrotitrationen (F. L. Hahn) 264
Enzyme, Allgemeine Chemie der Enzyme (J. B. S. Haldane und K. G. Stern) 272
Feinstrukturuntersuchungen, Praktische Auswertungshilfsmittel für Feinstrukturuntersuchungen (M. v. Schwarz und O. Summa) 398

Seite

Filtrierpapier, Über den Einfluß von Filtrierpapier auf Chlorwasserstoffsäure (E. Grünsteidl) 174

Fluor, Über den Nachweis von Fluor mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (F. Feigl und E. Rajmann) 133

Fluoreszenzmikroskop, Bemerkungen zu den Veröffentlichungen von Herrn Max Haitinger (Wien) über „Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop" (E. Tiede) 269

Fluoreszenzmikroskop, Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn Erich Tiede (M. Haitinger) 270

Halogen, Mikrohalogenbestimmung ohne Verbrennung, durch Fällung aus organischen Lösungsmitteln anwendbar bei Substanzen, die das Halogen in leicht ionisierbarer Form enthalten (A. Schloemer) 114

Inhomogenitäten, Neue Wege zur chemischen Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen (M. Niessner) 1

Jahrbuch der organischen Chemie, XVIII. Jahrgang: Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1931 (J. Schmidt) 274

Kapillare, Equilibrium forces acting on free drops in irregular capillaries (H. Mouquin and S. Natelson) 293

Kobalt, Sammelreferat: Kobalt, Nickel, Mangan, Zink (K. Heller) . . 375

Koffein, Über eine neue, äußerst empfindliche Reaktion des Koffeins und deren Anwendung zum lokalisierten Nachweis dieses Purinderivats in vegetabilischen Geweben (A. Martini) 109

Koffein, Preliminary Paper on the Microchemical Identification of Caffeine (H. S. Sandrus and M. L. Willard) 137

Koffein, Eine neue Methode zur quantitativen Coffeinbestimmung auf nephelometrischem Wege (E. Herndlhofer) 227

Kohlenstoff und Wasserstoff, A Convenient Micro Combustion Method for Carbon and Hydrogen Determination (P. L. Kirk and A. G. McCalla) 87

Kokain, Über eine neue empfindliche mikrochemische Reaktion des Kokains (A. Martini) 111

Kristallfällungen, Kleine mikrochemische Beiträge. VII. Über Kristallfällungen mit Merkuronitrat (L. Rosenthaler) 98

Kristallstrukturbestimmung, Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen, I. Band: Die Lauemethode (E. Schiebold) . 398

Legierungszusätze, Neue Wege zur chemischen Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen (M. Niessner) 1

Magnesium, Zur kolorimetrischen Bestimmung kleinster Magnesiummengen in reinen Magnesiumsalzlösungen und bei Gegenwart von Calcium (J. Tischer) 65

Mangan, Sammelreferat: Kobalt, Nickel, Mangan, Zink (K. Heller) . . 375

Methoxylbestimmung, Bemerkungen zur Mikro-Methoxylbestimmung (V. Bruckner) 153

Seite

Mikroanalyse, Über einige neue Methoden der qualitativen Mikroanalyse (J. Winckelmann) 119

Mikro-Dumas, Mikroanalytische Methoden im Industrielaboratorium. IV. Die Anwendung des „Mikro-Dumas" auf Substanzen mit kleinem Stickstoffgehalt (Fr. Vetter) 102

Mikroelektroanalyse, Über die Rührung des Bades durch Einblasen von Gas bei der Mikroelektroanalyse (A. Oká č) 205

Mikroextraktionsapparatur, Eine neue Mikroextraktionsapparatur (G. Gorbach) 161

Mikrogewichtsanalyse, Note on the Influence of Electrical Charge in Micro-Gravimetric Analysis (W. M. Sperry) 151

Mikromerkurimetrie, Mikromaßanalyse unter Benützung von Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon als Indikator (Merkurimetrie) (J. V. Dubský und J. Trtílek) 315

Mikrotitrationen, Die Endpunktsbestimmung bei Mikrotitrationen (F. L. Hahn) 264

Molekulargewichtsbestimmung, Neuere Erfahrungen über die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Mikrosiedemethode (A. Rieche) . . 129

Molybdän, Über eine neue mikrochemische Reaktion zur Erkennung des Mo, V und W (A. Martini) 112

Molybdänblau, Empfindlicher Cernumnachweis mittels Phosphormolybdänsäure und über einige Fälle der Molybdänblaubildung in alkalischer Lösung (A. Oká č) 211

Naphthylamin, Some Metallic Salts of Beta-Naphthylamine and its Hydrochloride (E. B. Detwiler and M. L. Willard) 261

Nickel, Eine mikroacidimetrische Methode für die Nickelbestimmung (J. V. Dubský und E. Hauer) 321

Nickel, Sammelreferat: Kobalt, Nickel, Mangan, Zink (K. Heller) . . 375

Novocain, Der mikrochemische Nachweis von Novocain (M. Wagenaar) 143

Oberflächenenergie, Equilibrium forces acting on free drops in irregular capillaries (H. Mouquin and S. Natelson) 293

Organische Chemie, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie (W. Schlenk und E. Bergmann) 396

Organische Chemie, Jahrbuch der organischen Chemie. XVIII. Jahrgang: Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1931 (J. Schmidt) 274

Pepsinbestimmung im Mageninhalt mit Hilfe des Pulfrich-Photometers nach Zeiß (S. Petersen) 215

Pharmakognosie, Lehrbuch der Pharmakognosie für Pharmazeuten (R. Wasicky) 274

Phenarsazinchlorid, Über den Polymorphismus des Phenarsazinchlorids (Adamsits) (R. Fischer) 257

Phosphorsäure, Entgegnung zur Bemerkung von Hans Kleinmann zu meiner Arbeit: „Mikrophosphorsäure-Bestimmung mit Strychninmolybdat" (E. Rauterberg) 117

Seite

Polarographische Methode, Anwendung der polarographischen Methode in der Mikroanalyse (J. Heyrovský) 25

Qualitative Analyse, Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse zum Gebrauch beim Unterricht in chemischen Laboratorien (L. Medicus und K. Richter) 272

Qualitative Mikroanalyse, Über einige neue Methoden der qualitativen Mikroanalyse (J. Winckelmann) 119

Quecksilber, L'emploi du thiocyanate de cobalt comme réactif microchimique du mercure (A. De Sweemer) 223

Rhenium, Zum mikroskopischen Nachweis des Rheniums. Vorläufige Mitteilung (E. Kronmann und V. Bibikowa) 187

Röntgenschattenbilder von metallischen Werkstücken und ihre densographische Auswertung (M. v. Schwarz) 398

Röntgenspektrograph zur Mikroanalyse (E. Schwarz v. Bergkampf) 231

Rührung des Bades, Über die Rührung des Bades durch Einblasen von Gas bei der Mikroelektroanalyse (A. Okáč) 205

Schwermetalle, Jodkalium als Tüpfelreagens für einige Schwermetalle (E. Grünsteidl) 169

Stereochemie (K. Freudenberg) 276

Stickstoff, Mikroanalytische Methoden im Industrielaboratorium. IV. Die Anwendung des „Mikro-Dumas" auf Substanzen mit kleinem Stickstoffgehalt (Fr. Vetter) 102

Technisch-chemische Analyse, Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse (L. Medicus und H. Töpelmann) 273

Thorianit, Quantitative Mikro-Gesamtanalysen von Ceylon-Thorianiten (F. Hecht) 193

Titan, Sammelreferat: Aluminium, Chrom, Eisen, Titan, Uran (K. Heller) 327

Tüpfelreaktionen, Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Tüpfelreaktionen für quantitative Zwecke (J. Kisser und K. Lettmayr) 235

Uran, Sammelreferat: Aluminium, Chrom, Eisen, Titan, Uran (K. Heller) 327

Uraninit, Quantitative Mikro-Gesamtanalysen von Uraniniten (F. Hecht und W. Reich-Rohrwig) 281

Vanadin, Über eine nue mikrochemische Reaktion zur Erkennung des Mo, V und W (A. Martini) 112

Wasserbad, Ein Wasserbad für mikroanalytische Zwecke (W. Reich-Rohrwig) 189

Wasserstoffsuperoxyd, Über den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (F. Feigl und E. Fränkel) 303

Wellenmechanik, Elementare Einführung in die Wellenmechanik (K. K. Darrow und E. Rabinowitsch) 275

Wolfram, Über eine neue mikrochemische Reaktion zur Erkennung des Mo, V und W (A. Martini) 112

Zink, Sammelreferat: Kobalt, Nickel, Mangan, Zink (K. Heller) . . . 375

Originalabhandlungen.

Neue Wege zur chemischen Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen.

Von

M. Niessner.

Aus dem Institute für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 16. Februar 1932.)

Alle Bemühungen um eine Verbesserung der bekannten Legierungen der Eisen- und Nichteisenmetalle bezwecken eine Vervollkommnung der jeweils erforderlichen Qualität. Hierunter ist die Gleichmäßigkeit der Legierung, günstigster Aufbau des Gefüges, möglichste Freiheit von Verunreinigungen, besonders Fremdeinschlüssen, Verhinderung von Seigerungen usw. zu verstehen. Sämtliche bei den metallischen Werkstoffen zu beobachtenden Qualitätsverschlechterungen haben ihren Grund entweder in noch nicht genügender Reinheit der verwendeten Ausgangsmaterialien oder in Fehlern, die in der Zusammensetzung, im Schmelz- oder Gießvorgang der Legierungen gelegen sind und keinen idealen Gefügeaufbau zulassen. Die genannten Gründe der Qualitätsverschlechterung können entweder gesondert vorliegen oder nebeneinander einhergehen.

Eine wesentliche Aufgabe der metallkundlichen Forschung ist es, diesen Schädigungseffekten nachzugehen, die Ursachen derselben aufzufinden und durch ihre Entfernung oder durch Kompensation eine Qualitätsverbesserung zu erreichen. Die in neuerer Zeit gewonnenen Erfahrungen haben immer wieder gezeigt, daß kleine Mengen von Metallen oder Fremdstoffen imstande sind, die verschiedenen Eigenschaften der metallischen Werkstoffe wesentlich zu beeinflussen. Als Fremdstoffe sind einerseits Metalle oder

Nichtmetalle, welche in ganz geringer Menge in technischen Metallen vorkommen, anzusprechen, anderseits Bestandteile, die sich in Legierungen finden und als nichtmetallische Körper, Einschlüsse, erkennen lassen.

Reinheit der Metalle.

Der Reinheitsgrad unserer reinsten Metalle reicht bei weitem nicht an den chemischer Verbindungen heran; Ursache hierfür ist, daß Metalle ein sehr ausgeprägtes Lösungsvermögen ineinander zeigen und deshalb nicht mit derselben Reinheit isoliert werden können wie Stoffe, die z. B. aus wässerigen Lösungen durch Umkristallisieren trennbar sind. Mylius[1] hat eine Einteilung der Metalle nach ihrem Reinheitsgrad durchgeführt und darauf hingewiesen, daß ein Reinheitsgrad der 6. Größenordnung (d. h. das Verhältnis der Beimengungen zum verunreinigten Metall $= 1 : 10^{-6}$) nur in den allerseltensten Fällen erreicht werden kann.

Der Reinheitsgrad unserer als sehr rein betrachteten Metalle schwankt zwischen dem 3. und 5. Reinheitsgrad, wie Zahlentafel 1 zeigt.

Zahlentafel 1.

Reinheitsgrad der Metalle nach Mylius.

Reinigungsstufe	Summe der Fremdstoffe
1	1 bis 10 %
2	0,1 „ 1 %
3	0,01 „ 0,1 %
4	0,001 „ 0,01 %
5	0,0001 „ 0,001%

Einige Metalle sind spektroskopisch rein dargestellt worden und zeigten dann von den handelsüblichen Erzeugnissen abweichende Eigenschaften. Wegen der hohen Herstellungskosten ist natürlich nicht zu erwarten, daß die bisher verwendeten Metalle nur annähernd in einer derartigen Reinheit bei wirtschaftlicher Produktion erzeugt werden können. Trotzdem ist aber die Kenntnis der Reinigungsstufe von Metallen wichtig, um durch deren Berücksichtigung eine Verbesserung der Qualität im Rahmen des möglichen zu erreichen. Für wissenschaftliche Belange sind diesbezügliche Erfahrungen von grundlegender Bedeutung, da sie die Lösung metallurgischer Fragen fördern.

[1] Ztschr. anorgan. Chem. **79**, 407 (1912).

In der Literatur liegen zahlreiche Beispiele von der Wirkung geringer Beimengungen vor; eine wissenschaftliche Erklärung dieser Wirkung ist bisher nur in einer verschwindend geringen Zahl möglich gewesen, weshalb eine systematische Behandlung dieses Themas bisher über die Anfangsstadien nicht hinweggelangt ist.

Wie schon erwähnt, unterscheiden sich die Eigenschaften von Metallen in spektroskopisch reinem Zustande wesentlich von denen der normalen, technischen Metalle, womit bereits die untere Grenze für die Bezeichnung „geringe Beimengungen" gegeben ist. Zunächst umfaßt diese Bezeichnung alle zufällig in handelsüblichen Metallen enthaltenen Verunreinigungen, die in ihrer Summe selten mehr als 1% betragen. Absichtliche Zusätze schwanken zwischen einem Bruchteil eines Hundertteils bis 50% und mehr.

Die Änderung im Gefügeaufbau, die durch Variation der Zusammensetzung erfolgt, ist durch die Kenntnis der binären und ternären Systeme bekannt und ist in Gleichgewichtsschaubildern und anderen graphischen Darstellungen wiederholt festgelegt worden.

Da einerseits absichtliche Zusätze im Betrage von 1% und darunter häufig weitgehende Eigenschaftsänderungen von Legierungen bewirken, andererseits technische Metalle bis zu 1% Verunreinigungen enthalten, so kann die Grenze, ab welcher ein Element als Fremdstoff wirkt, nicht in Atom- oder Gewichtsprozenten ausgedrückt werden, sondern sie ist dorthin zu legen, wo durch Anwesenheit oder absichtlichen Zusatz bestimmter Elemente neue Legierungen entstehen, deren Eigenschaften von jenen des spektroskopisch reinen Grundmetalles weitestgehend verschieden sind.

Die Eigenschaftsänderungen, welche durch kleine Beimengungen[2] oder schon vorhandene Beimengungen verursacht werden, betreffen das Gefüge, die mechanischen, physikalischen Eigenschaften und kommen auch in den Erscheinungen der Korrosion zum Ausdruck.

---

[2] Ihrer Natur nach teilt man dieselben in metallische, nichtmetallische und gasförmige ein; hierbei ist zu beachten, daß manche Elemente, die zu den Nichtmetallen zählen, sich in gewissen Legierungen wie Metalle verhalten (z. B. C und P in Fe, Si in Al u. dgl.) und dann als solche betrachtet werden.

Die genaue Kenntnis der Wirkung geringer Mengen fremder Stoffe und deren sichere, eindeutige Identifizierung hängt unmittelbar mit der Anwendung und Auffindung geeigneter und einwandfreier Bestimmungsverfahren für diese Fremdkörper zusammen. Sind diese Probleme, die oft für den speziellen Fall einer besonderen Bearbeitung bedürfen, gelöst, dann kann erst darangegangen werden, Maßnahmen zu treffen, die eine Verbesserung der Qualität erwarten lassen, z. B. Anwendung entsprechend reiner Ausgangsmaterialien, der Überwachung des Ofenganges, Verbesserung der Auskleidung, Maßnahmen in der Beeinflussung des Gießprozesses oder dergleichen.

Die üblichen Bestimmungsverfahren lassen sich in drei große Gruppen teilen: a) die Verfahren der chemischen Analyse, b) die physikalischen und c) die metallographischen Verfahren.

Die Verfahren der chemischen Analyse stellten wohl den ersten Behelf dar, um über die chemische Zusammensetzung eines metallischen Werkstoffes Aufklärung zu gewinnen. Die Metallanalyse verfügt über vollkommen einwandfreie Bestimmungsverfahren, die aber dann versagen oder vor ihrer Anwendung besondere Maßnahmen erfordern, wenn es sich darum handelt, außerordentlich kleine Stoffmengen zu bestimmen. Die ersten Schwierigkeiten mit den rein analytischen Methoden zeigten sich, als man erkannte, daß auch Mengen von wenigen hundertstel Prozenten und darunter eine ganz bedeutende Rolle spielen. In solchen Fällen ist die Genauigkeit dieser Methoden oft schon sehr gering. Von besonderer Bedeutung für die Metallanalyse ist bekanntlich die quantitative Mikroanalyse, welche durch die grundlegenden Arbeiten von F. Emich geschaffen wurde. Ihr besonderer Wert besteht darin, daß sie es erlaubt, mit minimalen Mengen eines Ausgangsmateriales vollständige Analysen durchzuführen, wodurch die Lösung solcher Aufgaben möglich wird, die auf makroanalytischem Wege undurchführbar wäre.

Ein anderes chemisches Verfahren, das häufig für die Bestimmung kleiner Mengen Anwendung findet, sind die kolorimetrischen Messungen. Allerdings ist die Anwendung der Kolorimetrie eine beschränkte, da nur jene Elemente bestimmbar sind, die stark gefärbte Verbindungen, bezw. Lösungen bilden, wobei überdies zu

beachten ist, daß nicht etwa gleichzeitig andere farbige Verbindungen vorliegen.

Für die Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse, speziell in Eisen und Stahl, wurden verschiedene rein chemische Verfahren ausgearbeitet. Diese Verfahren bestehen im Prinzip darin, durch geeignete Lösungsmittel die nichtmetallischen Bestandteile vom Metall zu trennen. Erwähnt seien als chemische Verfahren die umfangreichen Arbeiten von P. Oberhoffer und seinen Mitarbeitern, die die Bestimmung von Gasen und Oxyden in Metallen zum Gegenstand haben.

Allen diesen rein chemischen Verfahren ist gemeinsam, daß sie wohl die Bestimmung sehr kleiner Beimengungen gestatten, aber auf die Verteilung und örtliche Anreicherung keinen Schluß zulassen.

Die physikalischen Verfahren umfassen: die thermische Analyse, die dilatometrischen Verfahren, die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und die Emisisonsspektralanalyse.

Die normale thermische Analyse, durch Aufnahme von Abkühlungskurven, kommt für die Bestimmung kleiner Beimengungen nicht in Frage, da die von diesen verursachten Wärmetönungen meist zu klein sind, um auf der normalen Abkühlungskurve zum Ausdruck zu kommen; hierzu ist lediglich das von Saladin und Kurnakow[3] entwickelte Differentialverfahren geeignet. Das gleiche gilt in bestimmten Fällen für das von Portevin und Chevenard angewendete dilatometrische Verfahren.

Um das Vorhandensein von Verunreinigungen nachzuweisen, kann mit gutem Erfolge die Messung der elektrischen Leitfähigkeit benützt werden, die von metallischen oder nichtmetallischen Beimengungen besonders beeinflußt wird.

Ein physikalisches Verfahren, das für die qualitative und quantitative Erfassung geringer Beimengungen besonders geeignet ist, ist das der Emissionsspektralanalyse. Das Prinzip dieses Verfahrens besteht darin, daß die zu untersuchende Probe als Elektrode eines hochgespannten Wechselstromlichtbogens benützt und das Licht des Bogens in einem Spektrographen zerlegt wird. Sie ist besonders für die Erfassung von geringen, oft nur spurenhaft

[3] Vergl. auch P. Goerens, Einführung in die Metallographie, 1926.

anwesenden Elementen geeignet, da sie ihre größte Leistungsfähigkeit gerade im Gebiete geringer Konzentrationen besitzt. Die quantitative Spektralanalyse stellt den Gehalt durch Vergleich der Linienintensität bestimmter Linien des zu untersuchenden Stoffes mit den Linien eines Vergleichsspektrums fest. Zur Untersuchung von Metallen wird sowohl der sichtbare und der ultraviolette Teil des Spektrums verwendet. Die ersten grundlegenden Untersuchungen auf dem Gebiete der quantitativen Spektralanalyse stammen von W. N. HARTLEY[4]; später hat A. DE GRAMONT[5], der das Funkenstativ einführte, diese Forschungsrichtung erweitert, auf der in jüngster Zeit W. GERLACH und E. SCHWEITZER[6] neue Wege beschritten haben[7]. Für wissenschaftliche Untersuchungen findet die Röntgenstrukturanalyse Anwendung, speziell wenn es sich um die Feststellung handelt, ob eine Beimengung als Mischkristall oder Verbindung vorliegt.

Die aufgezählten Untersuchungsverfahren ermöglichen in erster Linie die Feststellung der An- oder Abwesenheit geringer Beimengungen. Während die Methoden der thermischen Analyse, Leitfähigkeitsmessung u. dgl. sich bloß auf den Nachweis geringer Mengen beschränken, gestattet die Mikroanalyse und die Emissionsspektralanalyse eine qualitative und quantitative Erfassung geringer Beimengungen, selbst bei Anwendung geringer Mengen des zu untersuchenden Metalles oder Legierung. Es ist in der Methode dieser beiden Untersuchungsverfahren gelegen, daß nur dann einwandfreie und richtige Ergebnisse erzielt werden können, wenn die zu bestimmenden geringen Beimengungen im Grundmetall oder der Legierung gelöst vorliegen; trifft dies nicht zu, dann gestatten die beiden Methoden nicht, einen lokalisierten Nachweis irgendwelcher Beimengungen oder Einschlüsse zu führen.

Die mikroskopische Beobachtung des geätzten Schliffes gibt in Fällen, wo geringe Beimengungen im Grundmetall gelöst vorliegen, nur selten eine befriedigende Aufklärung. Es kann zwar

[4] Philos. Transact. Roy. Soc. London, **775**, 49, 235 (1884).

[5] Rev. Met., **19**, 90 (1922).

[6] W. GERLACH u. E. SCHWEITZER, Die chemische Emissionsspektralanalyse, Leipzig 1930.

[7] Vergl. hierzu auch LUNDEGARDH, Die quantitative Spektralanalyse, Leipzig 1929.

zuweilen die Angreifbarkeit des Grundmetalles beim Ätzen verändert werden und dadurch eine Beeinflussung des normalen Gefügebildes erfolgen, liegen jedoch die zu bestimmenden Stoffe im metallischen Werkstoff ungelöst und ungleichmäßig verteilt vor, dann führen die bisher genannten Methoden der Mikro- und Spektralanalyse nicht zum Ziele.

Die einzige zuverlässige Möglichkeit, Inhomogenitäten im Werkstoffe nachzuweisen, bestand bisher im metallographischen Verfahren, welche auf der Beobachtung von präparierten und unpräparierten Schliffen unter dem Metallmikroskop beruhen[8]. Die Beobachtung eines Metallschliffes im Metallmikroskop läßt geringe ungelöste Bestandteile erkennen; da diese gewöhnlich im Metallkorn selbst oder in den Korngrenzen, welche dadurch verdickt erscheinen, ausgeschieden werden.

Die leichte Auffindung nichtmetallischer Einschlüsse in ungeätzten Metallschliffen kann dazu benützt werden, um eine quantitative Angabe zu machen, die allerdings nur die jeweils beobachtete Stelle betreffen. Die Fläche, welche von den Einschlüssen eingenommen wird, kann ausplanimetriert werden, und auf diese Weise ist es möglich, z. B. den Gehalt des Kupfers an Kupferoxydul zu bestimmen, desgleichen werden Schlackeneinschlüsse ausgezählt, um z. B. einen Einblick über den Stand des Oxydationsgrades beim Stahl zu erhalten.

Die metallographische Untersuchung eines ungeätzten Metallschliffes ermöglicht lediglich die Feststellung des Vorliegens nichtmetallischer Einschlüsse, eventuell das Vorhandensein intermetallischer Verbindungen, über die chemische Zusammensetzung des Körpers können mit dieser Methode aber keine genauen Aufschlüsse

[8] In vereinzelten Fällen gestattet wohl auch die chemische Analyse, unterschiedliche Mengen eines Elements festzustellen, doch ist die Grenze der Genauigkeit derartiger Feststellungen sehr tief gelegen. Für die Bestimmung von nichtmetallischen Einschlüssen sind auch analytische Verfahren empfohlen worden, die allerdings nur eine quantitative Erfassung der Einschlüsse durch Herauslösen ermöglichen und keine nähere örtliche Anzeige und qualitative Unterscheidung, ob z. B. Mn als Oxyd oder Sulfid vorliegt, erlauben. Aber selbst die quantitative Bestimmung von Einschlüssen mit Hilfe der chemischen Analyse wird durch Reaktionen, die beim Lösen des Metalles, unter Verhinderung der Auflösung der zu bestimmenden nichtmetallischen Körper, ablaufen, in ihrer Genauigkeit sehr stark beeinflußt.

erzielt werden. An charakteristischen Formen und typischen Färbungen können in vereinzelten Fällen über die Natur der Körper weitestgehende Schlüsse gezogen werden, doch ist damit eine exakte Beweisführung, die eine fehlerfreie chemische Identifizierung ermöglicht, nicht erreichbar. Die Erkennung auf Grund von Farbe und Form erfordert ferner große Übung, Vergleichsmöglichkeit und Erfahrung auf dem speziellen Gebiete.

Zum Zwecke einer Unterscheidung der nichtmetallischen Einschlüsse in Eisen und Stahl ihrer chemischen Zusammensetzung nach wurden eine Reihe von Ätzmethoden[9] ausgearbeitet, die sich aber nur auf den Ätzangriff nichtmetallischer Einschlüsse in Eisen und Stahl beschränken und keine sichere chemische Charakterisierung des vorliegenden Einschlusses gestatten. Abgesehen von der Umständlichkeit dieser Methodik, ist ihre Genauigkeit gering und sie beruht in der Regel nur auf empirischen Grundlagen.

Es besteht daher die Notwendigkeit, nach Methoden zu suchen, die sowohl die örtliche Erkennung als auch eine einwandfreie chemische Identifizierung von Stoffen gestatten. Gelingt die Bereitstellung bequemer und für die einzelnen Stoffe eindeutiger Untersuchungsmethoden, so ist dies auch für Maßnahmen zu einer Qualitätsverbesserung metallischer Werkstoffe von Belang.

Überlegt man, welche Möglichkeiten zur Erreichung des angestrebten Zieles, chemische Charakterisierung und lokalisierter Nachweis nichtmetallischer Beimengungen, bestehen, so ist es naheliegend, eine Lösung dieses Problems durch eine Kombination von analytischen Methoden mit metallographischem Untersuchungsverfahren zu erhalten.

Die klassischen Methoden der analytischen Chemie gestatten in der Regel aber nur dann eine leichte Ermittlung der Zusammensetzung metallischer Werkstoffe, wenn die Mengenverhältnisse derartige sind, daß in den perzentuellen Gehalten keine extremen Unterschiede bestehen und auch genügend Probematerial vorliegt. Sie sind aber unzulänglich, wenn es sich darum handelt, die Anwesenheit extrem kleiner Mengen eines Stoffes neben großen Mengen anderer Stoffe zu erkennen. Die Methoden der Mikroanalyse werden der Forderung nach Bestimmung geringer Mengen in größeren

[9] Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse: Werkstoffhandbuch, Stahl und Eisen, V, 11 (1927).

Mengen anderer Stoffe gerecht, allerdings mit der Einschränkung, daß reproduzierbare Resultate in der Regel nur dann erhalten werden können, wenn die zu bestimmenden geringen Mengen im Metall gelöst vorliegen. Diese Voraussetzung trifft ja zum Teil, eben bei den löslichen Beimengungen, zu. Für die lokalisierte Erkennung von Inhomogenitäten, unlösliche und nichtmetallische Einschlüsse, sind die genannten Verfahren in der bisher üblichen Art daher nicht brauchbar. Die Lösung der Aufgabe mit den klassischen Methoden der Mikrochemie, wie sie seit BEHRENS in den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaften mit gutem Erfolge gepflegt werden, hat für die genannten Zwecke in der metallkundlichen Forschung bisher nicht Eingang gefunden. Der Grund hierfür liegt darin, daß die in der Mikroanalyse üblichen Kristallfällungen wohl die Erfassung absolut kleiner Mengen gestatten, aber für einen lokalisierten Nachweis von Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen keinerlei Erfahrungen vorliegen. Es erwächst für das auszuwählende Verfahren im Hinblick auf das in Frage stehende Problem nicht nur die Bedingung der Erfassung absolut kleiner Mengen, sondern zugleich auch die Notwendigkeit, solche Nachweise neben großen Mengen anderer Stoffe zu führen. Gerade die örtliche Erkennung ungelöster, sowohl absolut als auch relativ kleiner Mengen ist für die Metallprüfung das Wesentliche.

F. EMICH[10] hat das in Frage stehende Problem der Erkennung absolut und relativ kleiner Substanzmengen „Spurensuche" genannt und auf die Bedeutung desselben für die Mikroanalyse hingewiesen. Da für die Auffindung von Spuren Methoden der klassischen Mikroanalyse vielfach unzulänglich sind, hat sich in jüngster Zeit eine Forschungsrichtung der analytischen Chemie entwickelt, welche die Auffindung spezifischer und hochempfindlicher Reaktionen für den Nachweis von Spuren zum Ziele hat. Es ist vornehmlich das Verdienst von F. FEIGL und dessen Schüler, neue Wege auf diesem für die Makro- und Mikroanalyse gleich wichtigem Gebiete beschritten zu haben. Die theoretischen Grundlagen diesbezüglicher Forschungen beruhen auf der Berücksichtigung komplexchemischer Verbindungstypen, insbesondere solcher mit organischen Komponenten und der Auswertung von induzierten

[10] Lehrbuch der Mikrochemie (München 1926), S. V.

und katalytischen Reaktionen[11]. Reaktionen der genannten Art bieten vielfach die Möglichkeit der Erfassung absolut und relativ kleiner Substanzmengen, wie dies für die Erkennung von ungelösten, metallischen oder nichtmetallischen Stoffen erforderlich ist; des weiteren können durch eine besondere Arbeitstechnik, auf die noch im folgenden näher eingegangen wird, lokalisierte Nachweise geführt werden.

Eine Möglichkeit besteht in der direkten Durchführung eines empfindlichen und spezifischen Nachweises auf einem zu prüfenden Metallstück selbst, unter Umständen mit daran anschließender mikroskopischer Beobachtung; eine andere Art besteht in der Übertragung einer bestimmten Reaktion auf ein anderes Medium; diese Art eines Nachweises lehnt sich an ein Verfahren an, das E. Heyn[12] nur zur Erkennung von Schwefel- und Phosphorseigerungen im Jahre 1906 beschrieben hat.

Die Möglichkeit der Übertragung einer bestimmten Reaktion auf ein anderes Medium hat sich als besonders brauchbar und allgemein anwendbar erwiesen und führte zu einer Arbeitsmethode, die als Abdruckverfahren bezeichnet werden kann.

Wie schon der Name besagt, wird von dem zu prüfenden Metallstück ein Abdruck hergestellt, und zwar auf Gelatinepapier oder in speziellen Fällen auf Filterpapier. Im Prinzip besteht die Arbeitsweise darin, daß das Gelatinepapier zunächst mit dem für das nachzuweisende Element spezifischen und empfindlichen Reagens getränkt wird. Das so präparierte Papier wird im feuchten Zustand auf einen normalen Metallschliff gepreßt und während einiger Minuten darauf belassen. Der nachzuweisende Stoff setzt sich mit dem am Papier vorhandenen Reagens um, und durch ein farbiges Reaktionsprodukt kommt es dann zur Ausbildung bestimmter Abdruckbilder. Nach Abhebung des Papiers vom Schliff ist dann an dem positiven oder negativen Ausfall der Reaktion eine chemische Charakterisierung und auf Grund der örtlichen Verteilung am Abdruckbild auch ein Schluß über die lokale Verteilung des Stoffes im Werkstoff selbst möglich. Diese Methodik führt in allen jenen Fällen zum Ziele, wo ein nachzuweisender Stoff sich mit dem Reagens direkt umsetzt und zu einem farbigen Reaktionsprodukt

[11] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931.
[12] St. u. E., 26, 8/16 (1906).

führt. Diese farbigen Reaktionsprodukte werden nun von der vorhandenen Gelatineschichte fixiert und erscheinen im fertigen Abdruck im Spiegelbild an jenen Stellen, an denen im Werkstoff die nachzuweisenden Stoffe tatsächlich gelegen waren. Die Verwendung gewöhnlichen Papiers führt in der Regel zu weniger günstigen Resultaten, weil die Abdruckbilder zuweilen verschwommen und weniger haltbar sind. Die Gelatineschicht begünstigt die Deutlichkeit des Abdruckbildes, und wie Versuche zeigten, können mitunter auch Einschlüsse, die mit dem Auge makroskopisch nicht wahrnehmbar sind, einwandfrei im Abdruckbild nachgewiesen werden[13]. Die Verbesserung der Sichtbarkeit beruht offenbar darauf, daß durch Diffusion und kapillare Ausbreitung in der Gelatineschicht, bezw. auf dem Filterpapier das jeweilige Reaktionsprodukt vom Ausgangspunkte der Reaktion weiterwandert. Es sei bemerkt, daß eine, die tatsächlichen Verhältnisse stark übersteigende Vergrößerung des Bildes nicht auftritt, demnach keineswegs die Gefahr besteht, daß eine derartige Verzerrung erfolgt, die einem lokalisierten Nachweis im Wege stünde.

Die experimentelle Technik der Abdruckherstellung gestaltet sich sehr einfach, da nur solche Behelfe benötigt werden, die in jedem metallographischen und chemischen Laboratorium vorhanden sind.

Herstellung des Abdruckbildes.

Das zu untersuchende Metallstück wird in der für metallographische Untersuchungen üblichen Art geschliffen und poliert. Bei großen Werkstücken ist die Präparierung der Oberfläche durch zweckentsprechendes Anschleifen der betreffenden Stelle oder durch Schnitt der ganzen Fläche nach vorzunehmen. Ein Polieren ist nicht immer erforderlich, sondern ein auf Schmirgelscheibe 00000 hergestellter Schliff gibt sehr gute Abdruckbilder; polierte Schliffe geben auf ihren Abdruckbildern auch die Form der nachzuweisenden Stoffe wieder. Das Abdruckbild wird auf gewöhnlichem, glänzendem Gelatinepapier, wie es in der photographischen Technik,

[13] Für mineralogische Zwecke wurde ein Abdruckverfahren auf Filtrierpapier von H. Leitmeier (Mikrochemie, **6**, 144 [1928]) und H. Leitmeier und F. Feigl (Tscherm. Min. Petrogr. Mitt., **38**, 224 [1928]) zur Erkennung von Apatit in Dünnschliffen mittels der Phosphat-Benzindinreaktion mit Erfolg verwendet.

jedoch ohne Bromsilberzusatz, Verwendung findet, erzeugt. Das Gelatinepapier muß eine glänzende Oberfläche haben, um die beste Kontrastierung zu erreichen. Selbstverständlich muß das verwendete Papier frei von den nachzuweisenden Stoffen sein, wovon man sich eventuell durch eine Blindprobe zu überzeugen hat.

Das Gelatinepapier von entsprechender Größe wird in der erforderlichen Reagenslösung getränkt, nach zirka drei Minuten, bis das Papier die Reagenslösung aufgesogen hat und gut durchtränkt ist, aus dieser genommen, abtropfen gelassen und auf das zu prüfende und präparierte Metallstück gebracht. Es bestehen zwei Möglichkeiten, Abdruckbilder zu erzeugen. Nach der einen wird das präparierte Gelatinepapier auf den Schliff gepreßt, und zwar derart, daß das Papier rasch von der Seite aus auf das Metallstück direkt aufgezogen wird; dadurch kann es nicht zur Bildung von Luftblasen kommen, welche die Deutlichkeit des Abdruckbildes beeinträchtigen. Das so aufgezogene Papier wird zweckmäßig mit einem steifen Karton nochmals auf das Metallstück gepreßt und auf diesem mindestens fünf Minuten belassen. Es ist besonders darauf zu achten, daß während dieser Zeit keine Verschiebung des aufgelegten Papiers erfolgt, da dies die Ausbildung von unscharfen, verschwommenen Abdrücken verursacht.

Die zweite Möglichkeit, ein Abdruckbild zu erhalten, besteht darin, daß auf eine Glasplatte zunächst das imprägnierte, feuchte Gelatinepapier gebracht und auf dieses direkt das zu prüfende Metallstück blasenfrei aufgepreßt wird. Letzteres Verfahren ist das am häufigsten zu verwendende, speziell wenn Metallstücke in der Größe von dem für die normale optische Untersuchung gebräuchlichen Ausmaße vorliegen.

Bei der Untersuchung von großen Werkstücken, z. B. Walzen, Wellen, Gußblöcken u. dgl., die mit Hilfe von Abdrücken naturgemäß genau wie kleine Metallstücke, z. B. auf Seigerungen, Risse u. dgl. geprüft werden können, ist nur die erste Methode, Aufpressen des Gelatinepapiers auf das Werkstück, verwendbar. Die Präparierung der Oberfläche hat dann durch entsprechendes Anschleifen zu erfolgen.

Wie schon erwähnt, muß vom Papier die überschüssige Reagenslösung durch Abtropfenlassen entfernt werden, weil bei zu feuchten Papieren die Gefahr besteht, daß ein Ausfließen der Reaktions-

produkte über die tatsächliche Begrenzung der Einschlüsse erfolgt und die Bilder unscharf und verschwommen werden. Bei einem richtig durchfeuchteten Gelatinepapier besteht auch nicht die Gefahr, daß durch längeres Belassen des Papiers am Schliff ein Ankleben der Gelatineschicht erfolgen könnte. Sind Abdruckbilder von größeren Werkstücken — etwa 10×10 cm — herzustellen, dann ist es vorteilhaft, unter das Gelatinepapier noch gewöhnliches, mit der betreffenden Reagenslösung durchtränktes Filterpapier zu legen, um eine Nachlieferung der Reagenslösung in das Gelatinepapier zu erzielen und um ein Austrocknen zu verhindern. Ein Austrocknen tritt häufig bei der Anfertigung von Abdrücken sehr großer Werkstücke, z. B. aufgeschnittenen Wellen, Gußblöcken u. dgl., auf. In solchen Fällen empfiehlt es sich, die Reagenslösung aus einer Pipette auf die rückwärtige Seite des Papiers auffließen zu lassen. Eine Einwirkungsdauer von fünf Minuten genügt in der Regel, um gute Abdruckbilder zu erhalten; nur dann, wenn es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen handelt, ist es zweckmäßig, die Einwirkungszeit zu verlängern. Nach erfolgtem Abdruck entfernt man vorsichtig das Metallstück oder hebt man mit Hilfe einer Pinzette das Papier ab. Zur Entfernung der unverbrauchten Reagenslösung wird das Abdruckbild kurze Zeit in fließendes Wasser gelegt, um nachher direkt getrocknet oder auf einer Spiegelglasscheibe zwecks Erzeugung eines Hochglanzes aufgezogen zu werden.

Zu beachten ist, daß Gelatinepapier speziell von stark sauren Lösungen chemisch angegriffen wird; in solchen Fällen verwendet man mit gutem Erfolg Filterpapier, das besonders kleine Poren aufweist, z. B. Schleicher-&-Schüll-Filter Nr. 602, hart.

In der Regel wird von einem zu prüfenden Metallstück, das auf Inhomogenitäten oder nichtmetallische Einschlüsse zu untersuchen ist, nur *ein*, höchstens zwei Abdruckbilder hergestellt; die Anfertigung von mehreren Abdruckbildern von dem gleichen Stück kann ohne vorherige neuerliche Präparierung des Stückes nicht erfolgen. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß durch die Veränderung der Oberfläche beim Schleifen sowie Verbrauch des nachzuweisenden Körpers bei der Herstellung des ersten Abdruckbildes in einem neuen Abdruckbild eine andersartige Verteilung bestimmter Stoffe auftreten kann.

Das für die Herstellung von Abdruckbildern allgemeingültige Prinzip, den nachzuweisenden Stoff mit einem empfindlichen Reagens auf dem Papier zur Reaktion zu bringen, setzt voraus, daß die Lösung des spezifischen Reagens unmittelbar mit dem nachzuweisenden Stoff reagiert. Trifft dies nicht zu, dann führt ein ähnliches Verfahren, das als Entwicklungsverfahren bezeichnet werden kann, zum angestrebten Ziele. Dieses Verfahren beruht darauf, daß zunächst bloß durch ein entsprechendes Lösungsmittel eine Übertragung des nachzuweisenden Elements auf das Papier erfolgt, worauf dieses vom Untersuchungsobjekt entfernt und durch Einlegen in geeignete Reagenslösungen ein Abdruckbild entwickelt wird. Beim Entwicklungsverfahren wird das Gelatinepapier, bezw. Filterpapier zunächst mit dem für das nachzuweisende Element in Betracht kommenden Lösungsmittel getränkt. Unter Beachtung der für das normale Abdruckverfahren angegebenen Vorsichtsmaßregeln wird das Papier direkt auf das präparierte Metallstück oder umgekehrt gepreßt, nach einer Einwirkungszeit von mindestens fünf Minuten abgehoben und in eine Lösung des für den nachzuweisenden Stoff spezifischen Reagens eingelegt. Schon nach kurzer Zeit treten jene Stellen des Papiers, an welchen zufolge der Diffusions- und Kapillaritätserscheinungen das gelöste, nachzuweisende Element fixiert ist, in Reaktion und es kommt nun zur Ausbildung von Abdruckbildern. Diese Arbeitsmethodik hat Ähnlichkeit mit der Herstellung eines photographischen Bildes und soll daher als Entwicklungsverfahren bezeichnet werden. Man beläßt das Papier so lange in der Reagenslösung, bis das Abdruckbild gut und kräftig hervortritt; die weitere Behandlung erfolgt in der gleichen Weise wie bei dem direkten Abdruckverfahren.

Ist für einen Nachweis alkalische Reaktion erforderlich, während die Lösung nur im sauren Medium erfolgt, dann kann zwischen dem Lösungsvorgang und der Entwicklung das Alkalisieren, durch Bespülen des Papiers mit Ammoniakluft, vorgenommen werden, im entgegengesetzten Falle wird durch Säuredämpfe eine etwaige saure Reaktion des Papiers bewirkt.

Durch das Abdruckverfahren können nicht nur Inhomogenitäten (ungelöste Metalle, nichtmetallische Einschlüsse u. dgl.) nachgewiesen werden, sondern auch homogen gelöste

Legierungskomponenten oder reine Metalle selbst. Während beim Nachweis von Inhomogenitäten, Seigerungen usw. am Abdruckbild die lokalisierten Stellen sichtbar sind, zeigen Abdruckbilder von Legierungen, welche die Komponenten in homogener Lösung enthalten, eine gleichmäßige Farbe, die über die ganze Fläche des vom Prüfstück belegten Papiers verteilt ist. Das Abdruckbild erscheint in gleichmäßiger Farbe, deren Intensität von der Menge des nachzuweisenden Elements abhängt.

Es war nun der Gedanke naheliegend, durch Ausarbeitung einer entsprechenden Versuchstechnik auch quantitative Angaben über die nachzuweisenden Elemente, soferne sie in homogener Lösung vorliegen, zu erhalten; diesbezügliche Versuche zeigten aber, daß dieses Ziel nicht erreicht werden kann. Es sind zwar bei gleicher Einwirkungszeit und verschiedenem Gehalte einer Legierungskomponente Unterschiede in der Farbintensität zu beobachten, diese reichen aber nicht aus, um auf die tatsächlich vorhandene Menge schließen zu können. Für vergleichende Untersuchungen, die keine zahlenmäßige Mengenangabe erfordern, ermöglichen die Abdruckbilder, welche unter ganz gleichen Verhältnissen angefertigt wurden, eine annähernde Orientierung durch die verschiedene Farbintensität.

Wie schon erwähnt, können auch von reinen Metallen, z. B. zum Zwecke der raschen und einfachen qualitativen Identifizierung, Abdruckbilder hergestellt werden. Diese Bilder zeigen gewöhnlich eine sehr intensive, stellenweise ungleichmäßige Färbung. Während bei Abdruckbildern von Legierungen eine ungleichmäßige Farbintensität auf inhomogene Verteilung des nachgewiesenen Elements schließen läßt, hat diese Erscheinung bei Reinmetallen andere Ursachen. In diesen Fällen ist die auf das Papier übergegangene Menge des nachzuweisenden Metalles so groß, daß der gebildete Niederschlag nicht mehr am Papier fixiert bleibt, sondern beim Entwicklungsverfahren und durch das nachherige Wässern vom Papier abgeschwemmt wird.

Die bisherigen allgemeinen Ausführungen zeigen, daß die Methodik der Herstellung von Abdruckbildern von allgemeiner Anwendbarkeit ist und keiner besonderen Hilfsmittel bedarf. Außer der Einfachheit der Behelfe ist die Methodik durch ihre rasche Durchführung bemerkenswert. Die Abdruckbilder klären bei der Iden-

tifizierung von ungelösten Stoffen oder Seigerungen nicht nur ihre chemische Natur und ihre örtliche Lokalisation, sondern können auch als Dauerpräparate dienen und dadurch dokumentarischen Wert erlangen.

Im nachfolgenden sei auf eine Reihe von Beispielen eingegangen, welche die praktische Anwendbarkeit für die Zwecke der Metallprüfung illustriert.

Erkennung von Schwefelseigerungen.

In einer früheren Arbeit[14] konnte durch die Verwendung der Jod-Azid-Reaktion nach F. FEIGL[15] der Nachweis geführt werden, daß die bisher übliche Identifizierung von Schwefel- und Phosphorseigerungen durch den Sublimatabdruck nach BAUMANN[16] einen Fehler beinhaltet, da hierbei lediglich Schwefelseigerungen, nicht aber, wie bisher angenommen, zugleich auch Phosphorseigerungen erkannt werden können. Beim Sublimatabdruck entstehen nämlich durch sehr geringe Schwefelwasserstoffmengen gelbe und weiße Quecksilbersulfosalze, die bisher irrtümlich als Seigerung des Phosphors angesehen wurden. Dieses Ergebnis wurde anfänglich von VAN ROYEN[17] in einer Diskussion anläßlich der Tagung des Deutschen und Österreichischen Verbandes für Materialprüfungen der Technik bezweifelt. Weitere Untersuchungen[18] haben die Richtigkeit meines früheren Befundes bestätigt[19] und auch VAN ROYEN[20] kam in einer neuerlichen Arbeit über den Nachweis des Schwefels in Stahlschliffen zu dem gleichen Ergebnis und beschrieb ein neues Verfahren zur Erkennung von Schwefelseigerungen neben Phosphorseigerungen; dasselbe beruht darauf, daß durch Abdruck eines Schliffes auf einem mit $CdCl_2$ imprägnierten Gelatinepapier an Stelle der Schwefelseigerungen Kadmiumsulfid entsteht, welches, mit Kupfersulfat umgesetzt

[14] M. NIESSNER, Arch. f. Eisenhüttenwesen, III, 157/61 (1929).
[15] Ztschr. analyt. Chem., **74**, 369 (1928).
[16] Stahl u. Eisen, **26**, 8 (1906); Metallurgie, **3**, 416 (1906)
[17] VAN ROYEN, Bericht der Tagung des Deutschen und Österreichischen Verbandes für Materialprüfungen der Technik, Mikrochemie, **VII**, 443 (1929).
[18] M. NIESSNER, Mikrochemie, **VIII**, 340 (1930).
[19] M. NIESSNER, Mikrochemie, **VIII**, 121 (1930).
[20] VAN ROYEN, Arch. f. Eisenhüttenwesen, IV, S. 435 (1930/31).

(Prinzip der Schwefelbestimmung nach SCHULTE), zu dunkeln Abdruckflecken führt und dadurch die Lokalisation geseigerter Sulfide anzeigt. Eine vergleichende Untersuchung des genannten Verfahrens mit dem Sublimat-Azid-Abdruck konnte aber dartun, daß die Empfindlichkeit des letztgenannten Verfahrens eine weitaus größere ist und daher speziell für den Nachweis geringer Seigerungen weniger geeignet ist[21].

Die Methode des Nachweises von Schwefelseigerungen mit Hilfe der FEIGL'schen Jod-Azid-Reaktion beschränkt sich nicht nur auf Eisen und Stahl, sondern kann auch bei den Nichteisenmetallen mit gleich gutem Erfolge Anwendung finden.

Erkennung von Phosphorseigerungen.

Der Umstand, daß die Seigerungen des Phosphors die Qualität von Eisen und Stahl beeinträchtigen und kein Verfahren für die eindeutige Identifizierung von Phosphorseigerungen bestand, ließ es als wünschenswert erscheinen, mittels der Abdruckmethodik einen lokalisierten Nachweis von Phosphor auszuarbeiten. Eine Möglichkeit hierzu bot der Umstand, daß in der Komplexverbindung $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O$ das komplexgebundene MoO_3 eine andere Reaktionsfähigkeit aufweist als normale Molybdate[22]. Diese Verschiedenheit zeigt sich vor allem im Verhalten gegenüber Reduktionsmittel; während Molybdate beispielsweise durch Zinnchlorür über die Stufe des sogenannten Molybdänblau zu niederen, braunen, bezw. gelben Molybdänoxyden reduziert werden, bleibt in der Komplexverbindung die Reduktion beim Molybdänblau stehen. In einem Gemenge von Molybdat- und Phosphormolybdat hinterbleibt deshalb nach Einwirkung von Zinnchlorür Molybdänblau, während bei Abwesenheit von Phosphor lediglich niedere Molybdänoxyde, welche in Säure löslich sind, entstehen.

Die Reaktion zwischen Phosphormolybdat und Zinnchlorür kann für den lokalisierten Nachweis von Phosphor auf nachstehende Weise verwendet werden:

Filterpapier von entsprechender Größe wird zunächst in salpeter-

[21] Die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchung werden demnächst veröffentlicht werden.

[22] F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931, S. 52.

saurer Ammonmolybdatlösung nach Woy getränkt, gut abfließen gelassen, auf eine Glasplatte gelegt und der zu untersuchende Schliff aufgedrückt. Nach drei bis fünf Minuten, je nach dem Reinheitsgrad des Werkstoffes, wird der Schliff vom Papier entfernt und dieses in eine stark salzsaure Zinnchlorürlösung (50-cmm-$SnCl_2$-Lösung, 50 ccm HCl und 100 ccm H_2O) gebracht. In dieser Lösung werden die vom Papier aufgenommenen Eisensalze und niederen Molybdänoxyde gelöst; anfänglich erscheint der Abdruck gelb bis braun und nach zirka drei bis vier Minuten ist ein blauer Abdruck wahrnehmbar, der die Anwesenheit von Phosphor anzeigt. Phosphorfreie Stellen erscheinen im Abdruckbild farblos. Je nach der Menge des vorhandenen Phosphors wechselt die Intensität der Farbe vom hellen bis zum dunklen Blau; da die salzsaure Zinnchlorürlösung das Filterpapier stark angreift, ist es zweckmäßig, dieser eine kleine Menge von Alaun, zwecks Härtung des Papiers, zuzusetzen. Ist der Abdruck genügend entwickelt, so wird im fließenden Wasser die überschüssige Säure entfernt und nachher getrocknet. Das Aussehen des Abdruckbildes läßt erkennen, in welcher Verteilung der Phosphor vorliegt; gleichmäßige blaue Farbe läßt auf gleichmäßige Lösung, z. B. Bildung von Mischkristallen, schließen, während Seigerungen an dem lokalisierten Auftreten blauer Stellen im Abdruckbild zu erkennen sind. Abb. 1 bis 5 zeigen derartige Abdruckbilder.

In Abb. 1 sieht man deutlich dunkelblaue Stellen neben hellblauen und weißen; die helle Färbung ist stellenweise mit dunkleren Stellen verstärkt, wo eine Anreicherung des Phosphors zu verzeichnen ist. Die weißen Flecke sind frei von Phosphor.

Abb. 2 und 4 sind Abdruckbilder von Phosphoreisen mit 1,8% P; in Abb. 2 sind weiße, phosphorfreie Stellen zu beobachten, während in Abb 3 und 4 eine gleichmäßige blaue Färbung die homogene Lösung des Phosphors im Eisen nachweisen.

Abb. 5 ist ein Abdruckbild eines Hartgußstückes, das den Phosphor stark geseigert aufwies, wie es auch im Abdruckbild ersichtlich ist.

Versuche in gleicher Art mit reinem Elektrolyteisen haben kein Abdruckbild ergeben. Diese Art des Phosphornachweises beschränkt sich nicht nur auf Eisen und Stahl, sondern auch in

Nichteisenmetallen und deren Legierungen; z. B. in Phosphor-Kupfer kann der Phosphor in gleicher Art nachgewiesen werden.

Eine andere Art eines Phosphornachweises wurde in einer früheren Arbeit[23] beschrieben: derselbe beruhte auf einer chemischen Identifizierung mit Hilfe des von F. Feigl beschriebenen roten Silber-Dimethylaminobenzylidenrhodanins am Metallschliff selbst und stellte das erste Beispiel einer lokalen Anfärbung eines Gefügebestandteiles dar.

Erkennung von oxydischen Einschlüssen in Eisen und Stahl.

Für die chemische Identifizierung und den lokalisierten Nachweis oxydischer Einschlüsse des Eisens kann die Reaktion mit Kaliumferro-, bezw. -ferricyanid unter Bildung von Berliner-, bezw. Turnbullsblau herangezogen werden.

Eine direkte Übertragung der angeführten Reaktionen auf saurem Gelatinepapier ist nicht anhängig. Bei Anwendung eines Entwicklungsverfahrens ist es aber möglich, einen lokalisierten Nachweis oxydischer Einschlüsse zu erbringen.

Je nachdem ob Ferri- oder Ferrooxyd nachgewiesen werden soll, benützt man eine wässerige Lösung von Kaliumferro-, bezw. -ferricyanid (20 g im Liter). Mit dieser Lösung wird Gelatinepapier getränkt, das zu prüfende präparierte Metallstück auf das feuchte Papier aufgepreßt, zirka zehn Minuten der Einwirkung überlassen und nachher in verdünnter Salzsäure (1 : 20) entwickelt. Nach kurzer Zeit bilden sich an den Stellen oxydischer Einschlüsse blaue Flecken von Berliner-, bezw. Turnbullsblau, je nach der Anwesenheit von FeO, bezw. Fe_2O_3. Die nachfolgenden Abb. 6 bis 12 (Tafel II) zeigen einige Anwendungsbeispiele. Im Schwarz-Weiß-Bild erscheinen die in den Originalabdrucken hellblauen Stellen grau, die dunkelblauen Stellen schwarz. Dieser Umstand ist bei nachfolgenden Beschreibungen zu berücksichtigen.

Abb. 6 und 7 sind die Abdruckbilder von einem stark oxydulhaltigen Eisenrohr: das Abdruckbild wurde mit Kaliumferricyanidlösung hergestellt, die hellblaue Färbung rührt von einer oberflächlichen Oxydschichte her, während die dunkelblauen Stellen das Abdruckbild der oxydulhaltigen Einschlüsse anzeigen.

In Abb. 8 ist das Abdruckbild einer synthetischen Laborato-

[23] M. Niessner, Mikrochemie, **VIII**, 339 (1930).

riumsschmelze wiedergegeben, welcher Fe_2O_3 zugesetzt worden war. Der Nachweis erfolgte mit Kaliumferrocyanidlösung; man sieht deutlich die zahlreichen, künstlich erzeugten Einschlüsse in blauer Farbe, während das reine Eisen nicht in Reaktion getreten ist. Abb. 9 zeigt Einschlüsse von Ferrooxyd in einem Eisenstück, die durch Kaliumferricyanidlösung nachgewiesen werden konnten; das gleiche Stück auf kaliumferrocyanidhaltigem Gelatinepapier abgepreßt zeigt Abb. 10, auf der an den in Abb. 9 korrespondierenden Stellen keine blauen Stellen zu sehen sind. Daraus ist zu schließen, daß Ferrioxyde nicht anwesend sind. Das Abdruckbild 11 ist von einem stark oxydulhaltigen Eisenrohr gewonnen, und zwar durch Verwendung von Kaliumferricyanidlösung.

Die beschriebene Methode der Erkennung oxydischer Einschlüsse kann auch zum Nachweis von elementarem Eisen, das entweder gelöst oder ungelöst in einer Legierung von Nichteisenmetallen vorliegen kann, herangezogen werden. In diesem Falle verwendet man eine salzsaure Kaliumferricyanidlösung und stellt das Abdruckbild direkt her. Als Beispiel sei der Nachweis von Eiseneinschlüssen in Messing, welche bei der Bearbeitung mit schneidenden Werkzeugen sich besonders schädlich erweisen, angeführt. Abb. 12 zeigt das Abdruckbild von eisenhaltigem Messing; es wurde mit salzsaurer Kaliumferricyanidlösung erhalten, die blauen Stellen zeigen deutlich das im Messing ungelöste Eisen an.

Erkennung von Kupfer.

P. Rây[24] hat darauf hingewiesen, daß Rubeanwasserstoffsäure aus der ammoniakalischen Lösung von Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalzen farbige Metallrubeanate abscheidet. Die Erfassungsgrenze dieser Fällungsreaktionen ist außerordentlich niedrig ($Cu = 0{,}006\,\gamma$, $Ni = 0{,}006\,\gamma$ und $Co = 0{,}03\,\gamma$ in je 0,015 ccm). Dieser Umstand ermöglicht die Verwendung der Rubeanatreaktion zur Herstellung von Abdruckbildern. Der Nachweis von Kupfer ist unter Benützung des Entwicklungsverfahrens durchführbar. Das präparierte Metallstück wird auf ein mit verdünntem Ammoniak (2 : 5) getränktes Gelatinepapier gepreßt und dieses nach einer Einwirkungszeit von zirka vier bis fünf Minuten in eine alko-

[24] P. Rây, Journ. Indian Chem. Soc., **3**, 118 (1926); Ztschr. f. analyt. Chem., **79**, 94, (1929).

holisch-wässerige Lösung von Rubeanwasserstoffsäure[25] gebracht. Unter Umschwenken tritt nach einiger Zeit die Bildung von dunkelstahlgrünem bis schwarzem Kupferrubeanat ein. Das fertig entwickelte Abdruckbild wird einige Minuten in fließendem Wasser gewaschen und nachher getrocknet.

Abb. 13 zeigt einen Abdruck von elementarem Kupfer; man kann die auf Seite 15 besprochene Erscheinung der ungleichmäßigen Farbintensität feststellen.

Der Nachweis von gelöstem Kupfer in Messing mit 84% Cu ist in Abb. 14 wiedergegeben. Abb. 15 zeigt den Kupfernachweis in Phosphorkupfer mit 10% P.

In Eisen gelöstes Kupfer ist in Abb. 16 an der gleichmäßigen Farbintensität des Kupferrubeanates zu erkennen; das verwendete Eisen enthielt 1.8% Cu: die weißen Stellen im Abdruckbild rühren von einer Lunkerbildung, wie sie in einer kleinen Laboratoriumsschmelze auftritt, her.

Die beschränkte Löslichkeit des Kupfers in Eisen verursacht bei einem Kupferüberschuß eine Seigerung von elementarem Kupfer. Solche Seigerungsstellen sind mit Hilfe der Abdruckmethodik leicht nachzuweisen; Abb. 17 und 18 zeigen solche Abdruckbilder. Die dunklen Stellen im Abdruck entsprechen den Kupferseigerungen, die auch im Mikroskop beobachtet werden konnten, der gleichmäßig grau-grüne Grundton des Abdruckes rührt von den geringen Mengen homogen gelösten Kupfers her.

Der vorstehend beschriebene Nachweis von Kupfer läßt sich in etwas modifizierter Art dazu verwenden, um kleine Risse, Haarrisse in Eisen, zu erkennen. Dies war bisher nur durch mikroskopische Untersuchung möglich, die naturgemäß nur die jeweils vergrößerten Stellen zu beobachten gestattete.

Zum Zwecke der Feststellung von Rissen wird das zu untersuchende Metallstück mit einer dünnen Schichte von elementarem

[25] R. Wollner, Herstellung der Rubeanwasserstoffsäure. J. pr. Ch. 29, 129 (1884). Die erforderliche Lösung der Rubeanwasserstoffsäure wird durch Auflösen von 0,5 g roter, kristallisierter Rubeanwasserstoffsäure in 100 ccm Alkohol und Verdünnung von 5 ccm dieser Lösung in 100 ccm destilliertem Wasser hergestellt. Diese Lösung ist für die Herstellung von Abdruckbildern gebrauchsfertig.

Kupfer überzogen, z. B. durch Eintauchen in Kupferammoniumchloridlösung. Die leicht haftende Kupferschichte wird mit einem Wattebausch entfernt; an den Stellen der Risse hat sich auch in diesen elementares Kupfer abgeschieden, das durch das Abwischen nicht entfernt werden kann, wonach dann ein Nachweis im Abdruckbilde sich anschließen läßt. Abb. 19 und 20 zeigen derartige Abdruckbilder, welche durch die Rubeanatreaktion deutlich Risse erkennen lassen.

Erkennung von Nickel.

Wie schon erwähnt, bildet Nickel mit Rubeanwasserstoffsäure blau-violettes Nickelrubeanat, das gleichfalls für die Herstellung eines Abdruckbildes benützt werden kann. Das Verfahren ist das gleiche wie beim Rubeanatabdruck des Kupfers. Abb. 21 zeigt ein Abdruckbild von elementarem Nickel.

Eine andere Möglichkeit des Nickelnachweises, speziell in Gegenwart von Kupfer, bietet die bekannte Dimethylglyoxim-Reaktion nach TSCHUGAEFF[26]; dieselbe wird durch Anwesenheit von Kupfer nicht gestört und besitzt eine Erfassungsgrenze von 0,015 γ. Das Abdruckbild wird unter Verwendung einer alkohol. Lösung des Reagens in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben, hergestellt. Abb. 22 zeigt ein derartiges Dimethylglyoxim-Abdruckbild.

Erkennung von Kobalt.

Kobalt reagiert mit Rubeanwasserstoffsäure unter Bildung von hellbraunem Kobaltrubeanat. Diese Reaktion kann ebenfalls für die Herstellung von Abdruckbildern Anwendung finden. Die Arbeitstechnik ist die gleiche wie bei Kupfer. Abb. 23 zeigt ein Abdruckbild von elementarem Kobalt.

Erkennung von Kupfer, Nickel und Kobalt nebeneinander.

Da sowohl Kupfer-, Nickel- als auch Kobaltsalze mit Rubeanwasserstoffsäure reagieren, wäre eine Verwendung dieser empfindlichen Reaktion bei gleichzeitiger Anwesenheit der genannten Metalle nicht möglich. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen ist jedoch die Identifizierung aller drei Metalle

[26] L. TSCHUGAEFF, B. B. **38**, 2530, (1905).

nebeneinander möglich. Zunächst wird mit Rubeanwasserstoffsäure ein Abdruckbild hergestellt, das im Falle der Anwesenheit von Kupfer, Nickel und Kobalt die farbigen Rubeanate dieser Metalle zeigt; Abb. 24 stellt ein derartiges Abdruckbild von element. Kupfer, Nickel, Kobalt, einer Kupfer-Nickel- (50% Cu und 50% Ni), Kupfer-Nickel-Kobalt-Legierung (50% Cu, 30% Ni und 20% Co) dar. Es sind deutlich die farbigen Rubeanate der genannten Metalle zu sehen. Behandelt man ein derartiges Abdruckbild mit einer wässerigen Lösung von Kaliumcyanid (1 : 100), so werden die Rubeanate des Kupfers und Nickels gelöst, während das Kobaltrubeanat unverändert und allein im Abdruckbild ersichtlich bleibt. Abb. 25 zeigt in gleicher Reihenfolge die in Abb. 24 wiedergegebene Metallkombination; die Rubeanate des Kupfers und Nickels wurden durch Kaliumcyanidlösung ausgelöst, während das Kobaltrubeanat ungelöst zurückblieb.

Die weitere Differenzierung von Kupfer und Nickel kann im Abdruckbilde auf folgende Weise erfolgen:

Der Nachweis von Nickel wird zweckmäßig in einem neuen Abdruck mit Dimethylglyoximlösung, wie früher beschrieben, durchgeführt; Abb. 26 zeigt einen solchen Nachweis in der gleichen Metallkombination wie in Abb. 24. Kobalt bildet mit Dimethylglyoxim ein lösliches Komplexsalz; Kupfer in elementarer Form gibt, wie das Abdruckbild zeigt, eine grüne Färbung, während Legierungen des Kupfers (Cu-Ni, Cu-Ni-Co), wie auch im Abdruckbilde ersichtlich ist, diese grüne Färbung nicht verursachen. Die Grünfärbung kann mit verdünnter Essigsäure entfernt werden.

Kupfer wird in Gegenwart von Nickel und Kobalt zweckmäßig mit Benzoinoxim nach F. Feigl[27] nachgewiesen. Dieses Reagens liefert mit Kupfersalzen grünes Kupferbenzoinoxim, während Kobalt- und Nickelsalze nicht reagieren. Zur Entwicklung eines Abdruckbildes in der üblichen Weise wird eine 5%ige alkoholische Benzoinoximlösung verwendet. Abb. 27 zeigt den Kupfernachweis mit dem genannten Reagens in der Kombination Cu, Ni, Co, Cu-Ni- und Cu-Ni-Co-Legierung; Abb. 28 stellt das Abdruckbild von elementarem Kupfer und Abb. 29 den Kupfernachweis der gleichen Fe-Cu-Legierung, wie in Abb. 16 mit Rubeanwasserstoffsäure gezeigt ist, dar.

[27] B. B. **56**, 2032 (1923).

Abb. 30 ist das Abdruckbild einer Cu-Ni-Legierung, nickelplattiertem Eisen und elementarem Kobalt, welche in Zinn eingebettet vorlagen; das Abdruckbild wurde nach dem Entwicklungsverfahren mit Rubeanwasserstoffsäure hergestellt. Die verschiedenen Farben der Rubeanate zeigen den gemeinsamen Nachweis von Kupfer, Nickel und Kobalt. Die weiteren Abb. 31 bis 33 zeigen den alleinigen Nachweis von Nickel, Kupfer und Kobalt. Abb. 31 Nickel mit Dimethylglyoxim, Abb. 32 Kupfer mit Benzoinoxim und Abb. 33 Kobalt mit Rubeanwasserstoffsäure.

Zusammenfassung.

Nach Besprechung der für die Bestimmung von nichtmetallischen Einschlüssen, Inhomogenitäten und Spuren von metallischen Zusätzen bisher üblichen Verfahren wird eine Methode beschrieben, welche nicht nur eine chemische Charakterisierung, sondern auch eine lokale Nachweisführung bestimmter Stoffe erlaubt.

Die Methode, als direktes Abdruckverfahren und Entwicklungsverfahren bezeichnet, beruht auf der Kombination hochempfindlicher und spezifischer mikrochemischer Nachweise mit metallographischen Untersuchungsverfahren, die entweder am Prüfstück selbst oder durch Übertragung auf ein anderes Medium ausgeführt werden können.

Die in ihren Einzelheiten geschilderte Methode dürfte für die chemische Identifizierung und den lokalisierten Nachweis löslicher und unlöslicher Körper in metallischen Werkstoffen von allgemeinerer Verwendbarkeit sein.

An Hand von Beispielen, Erkennung von Phosphorseigerungen, oxydischen Einschlüssen, Erkennung von Cu, Ni, Co allein, geseigert und gelöst in Legierungen, wird die Brauchbarkeit der Methode nachgewiesen.

M. Nießner, Neue Wege zur chemischen Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen.

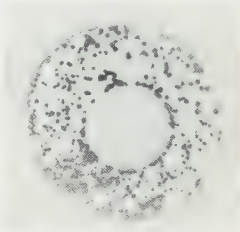
Phosphorabdrücke

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

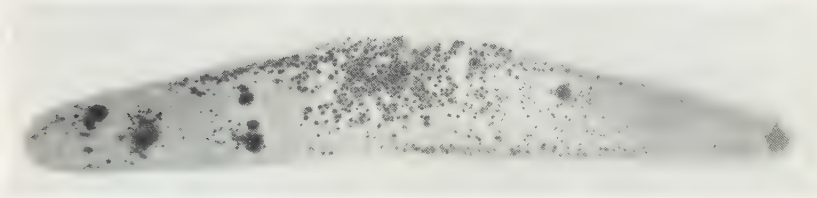
M. Nießner, Neue Wege zur chemischen Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen.

6

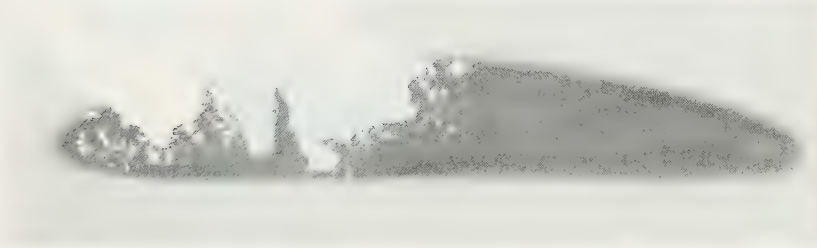
7



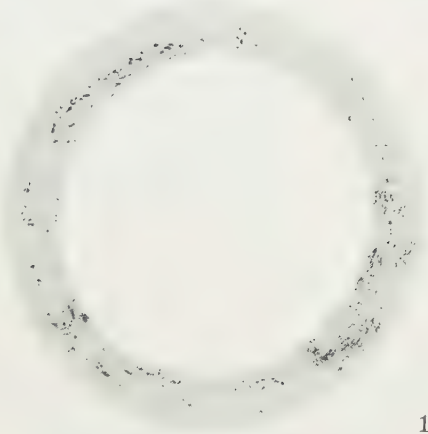
8



9



10



11

12

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

M. Nießner, Neue Wege zur chemischen Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen.

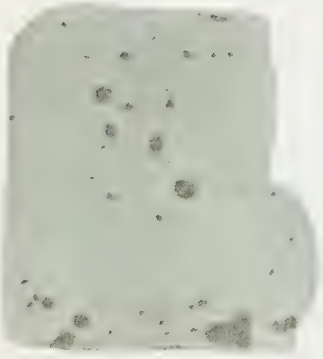
13

14

15

16

17



18

19

20

Kupferabdrücke

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

M. Nießner, Neue Wege zur chemischen Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Anwendung der polarographischen Methode in der Mikroanalyse.

Von

J. Heyrovský.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Karls-Universität in Prag.

(Eingelangt am 23. Mai 1932.)

In den letzten zehn Jahren wurde die Elektrolyse mittels der tropfenden Quecksilberkathode vielseitig theoretisch und experimentell erforscht*. Es zeigte sich, daß sie für analytische Untersuchungen äußerst verdünnter Lösungen (bis 10^{-6} normal) besonders geeignet ist. Hierbei genügen schon geringe Volumina (bis 0,1 cm), und dazu bleibt noch die Lösung durch die Elektrolyse unverändert. Eine qualitative und zugleich bis auf 5% genaue quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der Lösung ergibt sich aus den automatisch aufgenommenen Stromspannungskurven, wobei gleichzeitige Bestimmung mehrerer Bestandteile möglich ist. Man kann daher mit Recht diese neue Methode, welche mit dem Namen polarographische bezeichnet wird, auch zu den mikrochemischen rechnen und von diesem Standpunkt aus soll hier über sie eingehender berichtet werden.

1. Prinzip der polarographischen Methode.

Wie bereits erwähnt, beruht die Methode auf der automatischen Registrierung streng reproduzierbarer Stromspannungskurven, welche die Vorgänge bei der Elektrolyse mit einer langsam tropfenden Quecksilberkathode und großer Quecksilberanode wiedergeben.

* Vgl. Literaturverzeichnis und Referate von S. Prát: Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abderhalden. Abt. III., A. II., 1413 bis 1442 (1928), W. Kemula: Ztschr. Elektrochem., p. 779 (1931), ferner die Monographie von Giovanni Semerano: „Il Polarografo, sua teoria e applicazioni", Padova 1932. Edit. A. Draghi.

Dabei verfährt man folgendermaßen: Die zu analysierende Lösung wird in ein kleines elektrolytisches Gefäß gebracht, wozu bei technischen Bestimmungen auch ein gewöhnliches, zirka 20cm³ fassendes Becherglas dienen kann. Für exaktere Bestimmungen ist das Arbeiten in luftfreier Atmosphäre oft vorteilhafter, wozu die in Fig. 1 abgebildeten Gefäße verwendet werden. Die Anode bildet

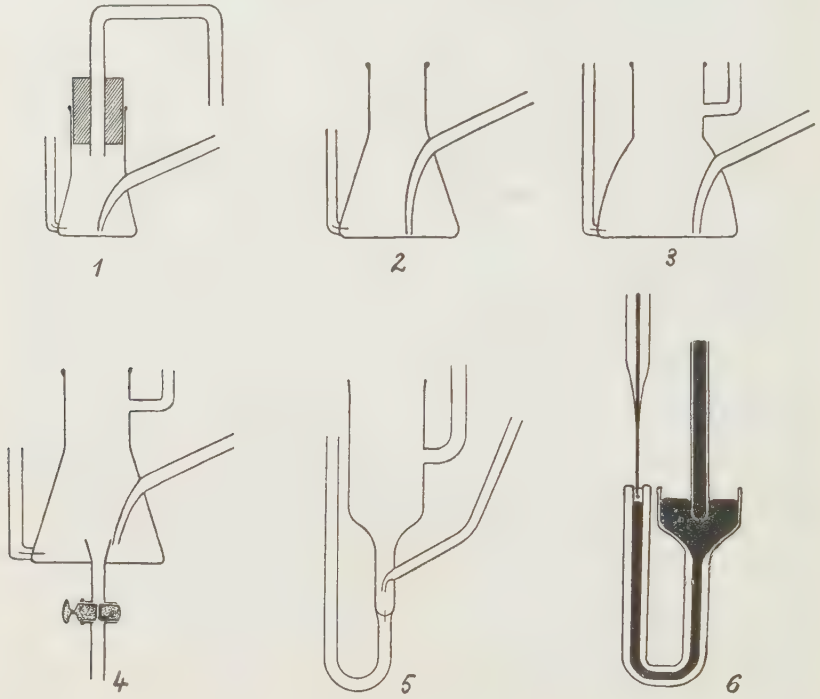


Fig. 1.

eine auf dem Boden des Gefäßes befindliche Quecksilberschicht, als Kathode dienen Quecksilbertropfen, die in die Lösung aus einer engen, in Verbindung mit einem Quecksilberreservoir stehenden Kapillare in regelmäßigen Intervallen von 2 bis 3 Sekunden gelangen. Bei der Elektrolyse wächst die Spannung an den Quecksilberelektroden kontinuierlich und automatisch, indem an sie durch einen über einen Widerstandsdraht gleitenden Kontakt ein Teil der Spannung eines 2- bis 4-Volt-Akkumulators angelegt wird. Dabei ändert

sich der galvanische Strom in Folge der Spannungsänderung, und seine Größe wird durch ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer angezeigt und auf lichtempfindlichem Papier automatisch registriert. Diese Registrierung ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Hier bedeutet A den Akkumulator, der durch die 20 Windungen des Widerstandsdrahtes B, auf einem Rade aus nicht leitendem Material befestigt, den Strom sendet. Aus diesem Stromkreise wird der Strom in das elektrolytische Gefäß V und in das Galvanometer G abgezweigt, und zwar am Kontakt D am Anfang des Widerstands-

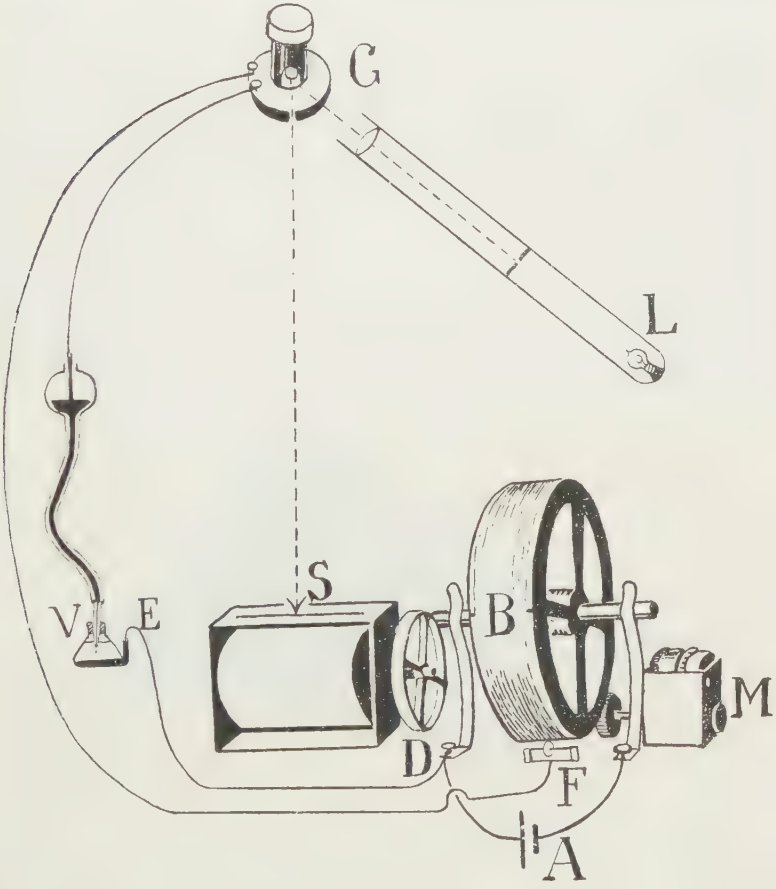


Fig. 2.
Schema der polarographischen Einrichtung.

drahtes und beim Schleifkontakt F, der aus einem entlang des Drahtes rollenden Rädchen besteht. Beim Drehen des Rades wächst die Spannung des abgezweigten Stromes kontinuierlich und die ihr entsprechende Intensität wird dabei durch einen vom Galvanometer G reflektierten Lichtstrahl S auf langsam rotierendem photographischen Papier verzeichnet. Einer Umdrehung des Rades um 360° entspricht somit ein Zuwachs der polarisierenden Spannung um 100, bezw. 200 Millivolt, je nachdem ein 2- oder 4-Volt-Akkumulator benützt wird. Die Achsen des Widerstandsrades und des das photographische Papier enthaltenden Zylinders sind so verkoppelt, daß sich bei 20 Umdrehungen des Rades der Zylinder einmal umdreht. Bei völligem Durchlaufen des Kontakträdchens F durch alle 20 Windungen des Drahtes registriert der reflektierte Lichtstrahl S den ganzen Verlauf einer Stromspannungskurve entsprechend einer Spannungsvergrößerung von 0 bis 2 oder 4 Volt. Bemerkt sei noch, daß bei jeder Umdrehung des Rades der Spalt beleuchtet wird, so daß wir auf dem photographischen Papier Linien erhalten, die jede 100, bezw. 200 Millivolt der Spannung bezeichnen. Auf diesen Prinzipien beruht der vom Autor gemeinsam mit M. Shikata konstruierte Apparat „Polarograph", der nach verschiedenen Verbesserungen die in Fig. 3 abgebildete Form erhielt*. Auf Anwendungsmöglichkeiten dieses Apparats zu an-

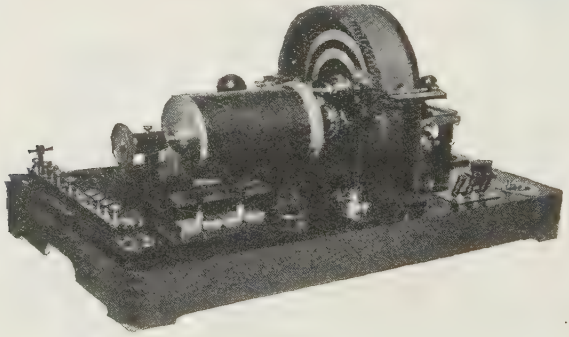


Fig. 3.
Der Polarograph, Serie VII.
Erzeugt von V. u. J. Nejedlý, Prag, XIX.,
Husová 76.

* Wird von der Fa. Dr. V. u. J. Nejedlý, Prag, XIX., Dejvice, Husová 76, hergestellt.

deren Messungen, wie zur Aufnahme von Stromspannungskurven auch bei gewöhnlicher Elektrolyse mit stetigen Elektroden oder zu potentiometrischen oder Leitfähigkeitsmessungen, soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei die Gewinnung solcher Kurven beschrieben, die man mikroanalytisch auswerten kann, wozu eigentlich in erster Linie der Polarograph entworfen wurde und auf dessen Anwendung auf analytische Fragen die polarographische Methode beruht.

2. Auswertung der Polarogramme.

Mittels der oben angegebenen polarographischen Einrichtung erhalten wir in 3 bis 10 Minuten auf photographischem Papier entwickelte Kurven, welche wir Polarogramme nennen wollen. Fig. 4 stellt ein solches Polarogramm dar. Jetzt entsteht die Frage, wie man die Kurven deuten soll und wie die Stromsteigerungen zu beurteilen sind. Hierbei bedeuten die Ordinaten die Intensität des Stromes, während die Abszissen uns die Spannung wiedergeben; jede Linie bedeutet 100 oder 200 Millivolt. So läßt sich z. B. auf dem Polarogramm in Fig. 4 genau bestimmen, bei welcher polarisierenden Spannung der Strom anwächst, welche Stromvergrößerung durch einen an der Kathode sich abspielenden elektrolytischen Prozeß verursacht wird. Die größere ruhende Quecksilberanode behält nämlich während der Elektrolyse ihr konstantes Potential, sie bleibt unpolarisierbar und die ganze polarisierende E. M. K. verursacht nur Polarisation der Kathode, indem der Kathodenpotentialsprung der polarisierenden Spannung gleich wird. Ein dauernder Stromanstieg kann nach den elektrolytischen Gesetzen nur dann erfolgen, wenn eine gewisse „Zersetzungsspannung" überschritten wird, bei der bei bestimmten Kathodenpotentialen Reduktionsvorgänge eintreten[1, 2]. So kann leicht erwiesen werden, daß in unserem Falle (Fig. 4), wenn die Spannung den Wert 0,45 Volt erreicht hat, Blei auf der tropfenden Quecksilberkathode abgeschieden wird, bei 0,75 Volt Moleküle der Fumarsäure reduziert werden und bei 1,10 und 1,5 Volt Zink, bezw. Wasserstoff abgeschieden werden. Die Knickpunkte der Stufen an den Kurven, die durch elektrolytische Zersetzungen der Bestandteile der Lösung entstehen, verbleiben immer bei denselben Kathodenpotentialen, ungeachtet der Empfindlichkeit des Galvano-

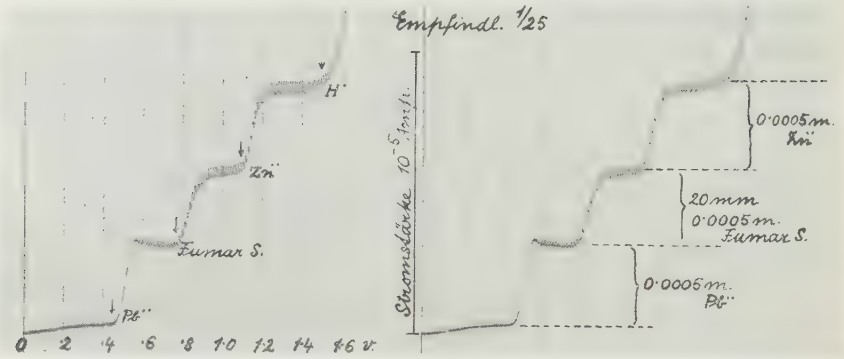


Fig. 4.

Polarogramm einer Lösung von 0,0005 mol. $PbCl_2$, 0,0005 mol. Fumarsäure, 0,0005 mol. $ZnCl_2$ in 0,016 mol. HCl. Empfindlichkeit des Galvanometers 1 : 25; rechts die Kurve wiederholt.

meters, falls ihre Höhen gleich sind, und charakterisieren die Bestandteile qualitativ. Weiter unten angeführte Tabellen geben die Kathodenpotentiale an, bei denen Knickpunkte der Stufen, die 2 cm hoch sind, entstehen. Diese Werte beziehen sich auf das Potential der normalen Kalomelelektrode. Da das Kathodenpotential der tropfenden Elektrode gegen das Potential der Quecksilberanode durch die Zersetzungsspannung gemessen wird, muß man das Anodenpotential gegen eine normale Kalomelelektrode vergleichen und von der Zersetzungsspannung abrechnen, um den wahren Wert des Kathodenpotentiales zu erhalten. So wurden auch die in der Tabelle angegebenen Werte erhalten. In unserem Falle war der Wert des Anodenpotentiales gleich 50 Millivolt, der von den oben angegebenen Spannungen abgezogen wurde. Wenn die Konzentration der reduzierbaren Substanz in der Lösung gesteigert wird, vergrößern sich auch die Höhen der Stufen, der Konzentration streng proportional folgend, und dabei verschieben sich die Abscheidungs-, bezw. Reduktionspotentiale nach links, das heißt zu positiveren Werten, und zwar um den Wert $\frac{RT}{nF} \log C_2/C_1$, wobei C_1 die erste und C_2 die vergrößerte Konzentration bedeutet und n die Anzahl Faradays, die zur Elektroreduktion eines Mols erforderlich sind. Zur quantitativen Bestimmung der

reduzierbaren Bestandteile werden bloß die Höhen der Stufen, die sogenannten Sättigungs- oder Diffusionsströme, benützt. Ihre Größe ist nämlich dadurch gegeben, daß an der Kathode in jedem Augenblicke soviel Substanz abgeschieden wird, wie durch Diffusion an die Oberfläche gelangt. Da aber die Diffusionsgeschwindigkeit der in der Lösung herrschenden Konzentration direkt proportional ist, sind auch die Stufenhöhen den Konzentrationen der reduzierbaren Substanzen proportional. So zeigte es sich z. B., daß einer 10^{-4} norm. Konzentration an beliebiger reduzierbarer Substanz beim Abscheiden an der Kathode eine 50 mm hohe Stufe entspricht, bei einer Galvanometerempfindlichkeit $5 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro 1 mm Skala. Die Stufenhöhe ist ferner sowohl von der Tropfgeschwindigkeit der Kathode wie auch von der Temperatur abhängig, daher muß jede Kapillare gesondert geeicht werden. Der obige Wert von 50 mm bezieht sich auf eine Tropfgeschwindigkeit von drei Sekunden bei der Spannung 0 Volt und auf Zimmertemperatur. Da die Stufen auf dem Polarogramme in Fig. 4 2 cm hoch sind, bei einer Empfindlichkeit, die nur ein $^1/_{25}$ der maximalen ist, wird sie bei größter Empfindlichkeit 50 cm betragen, was einer Konzentration von 0,001 g-Äquivalent pro Liter entspricht. Die Lösung mußte also an $PbCl_2$, Fumarsäure und $ZnCl_2$ 0,0005 molar sein. Bemerkt sei aber, daß die strenge Proportionalität zwischen Stufenhöhe und Konzentration nur bei Zusatz eines Überschusses eines starken Elektrolyten gilt[15]. Als solche kommen, wegen der für sie erforderlichen großen Zersetzungsspannungen, in erster Linie $CaCl_2$, LiOH, LiCl, Li_2SO_4 wie auch die Salze quaternärer Basen (z. B. Tetramethylammonium) in Betracht.

Bei Komplexsalzen sind die Abscheidungspotentiale wesentlich negativer und die Stufenhöhen kleiner, da die Diffusionsgeschwindigkeit komplexer Ionen in der Regel geringer ist als die normaler Ionen. Tabellen I, II, III enthalten die bis jetzt ermittelten Abscheidungspotentiale, bezw. Reduktionspotentiale, die den Knickpunkten der 2 cm hohen Stufen angehören. Wie bereits erwähnt, sind die letztgenannten Werte von der Empfindlichkeit des Galvanometers sowie von der Konzentration praktisch unabhängig, denn eine Vergrößerung der Konzentration auf das Zehnfache verursacht eine Potentialverschiebung von $\frac{RT}{nF}$ log 10. Die für die-

selbe Höhe der Stufe erforderliche zehnfache Empfindlichkeitsverminderung verschiebt den Wendepunkt um denselben Betrag in entgegengesetzter Richtung.

Bei einigen Stoffen sind in den Tabellen zwei Werte angegeben, die sich auf die einzelnen Reduktionsstufen beziehen. So wird z. B. das dreiwertige Chromiion bei 0,7 Volt zuerst zu Chromoion und dieses nachher bei 1,4 Volt erst zu metallischem Chrom reduziert[3]. Die entsprechenden Stufen oder Diffusionsstromhöhen sind im Verhältnis von 1 : 2, da der zweite Reduktionsvorgang die doppelte Elektrizitätsmenge beansprucht (2 Faradays) als der erste (1 Faraday). Zu einer stufenartigen Reduktion kommt es auch bei der kathodischen Reduktion des Sauerstoffs, der zuerst bei 0,0 Volt zu Hydroperoxyd reduziert wird, das weiter bei 0.8 Volt zu Wasser reduziert wird. Hier beanspruchen dann die beiden Reduktionsstufen gleiche Elektrizitätsmengen (je 2 Faradays), weshalb die Stufen auch gleich groß sind (Fig. 5). Sauerstoff, die häufigst vorkommende reduzierbare Substanz, ist in allen Lösungen, die bei Luftzutritt aufbewahrt oder elektrolysiert werden, in einer für unsere Methode beträchtlichen Menge von 8 mg pro Liter, das heißt 0,001 norm. bei Zimmertemperatur enthalten, was gleich am Anfange bei der Elektrolyse zu einer ihr entsprechenden Stromsteigerung führt. Es sollte deshalb bei

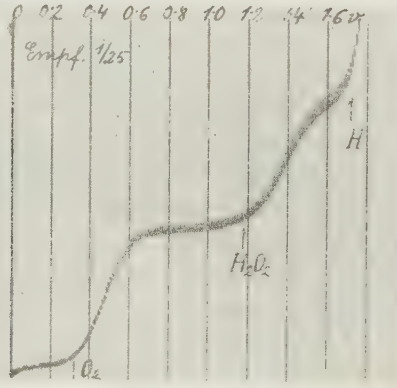


Fig. 5.
Reduktion von Luftsauerstoff in 0,01 mol. Salizylsäurelösung bei Luftzutritt.

genaueren Messungen der Sauerstoff vor der Elektrolyse aus der Lösung entfernt werden. Die Einrichtung dazu wird weiter unten beschrieben.

Ein anderes Prinzip, das ebenfalls Schlüsse über Anwesenheit von geringen Mengen von Verunreinigungen aus der Gestalt der Stromspannungskurven zu ziehen erlaubt, beruht auf der Ausbildung von Maxima[4], die polarographische Kurven gewisser Lösungen aufweisen und die durch Spuren von oberflächenaktiven Substanzen unterdrückt werden. Fig. 6 zeigt diese Erscheinung. Das

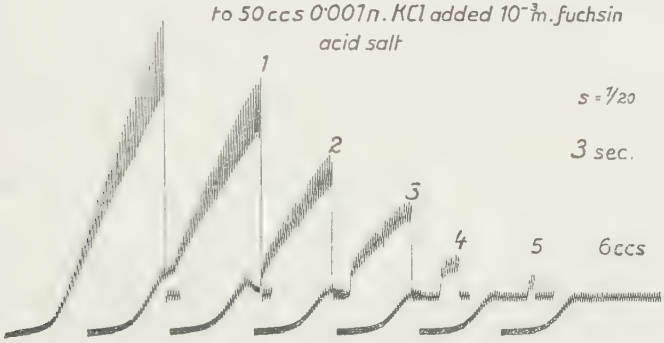


Fig. 6.

Adsorptionsvermögen des sauren Fuchsins (Natriumsulphosalz), meßbar durch charakteristisches Unterdrücken des Sauerstoffmaximums. Zu 50 cm³ einer 0,001-n-KCl-Lösung wurden 1, 2 ... bis 6 cm³ einer 0,001-m-Fuchsinlösung zugegeben.

Maximum ist hier durch die Elektroreduktion von Luftsauerstoff, der als in der Kathodenzwischenphase adsorbiert angesehen werden kann, verursacht[5]. Spuren von anderen adsorbierbaren Stoffen genügen schon, um die Sauerstoffmoleküle aus der Zwischenphase zu verdrängen und vermindern dadurch den Adsorptionsstrom, das heißt den ansteigenden Ast des Maximums. Die adsorbierbaren Teilchen sind meistens oberflächenaktive Ionen, wie z. B. Kationen organischer Basen, wie von Alkaloiden, basischen Farbstoffen[6] und Anionen höherer Fettsäuren[7], saurer Farbstoffe, aromatischer Säuren, ferner die Moleküle höherer Glieder homologer Säuren- und Basenreihen und Kolloide[8]. Die Maxima können auch durch andere Elektroreduktionen, außer der des Sauerstoffes, verursacht sein: sie werden ebenfalls durch die oben genannten Stoffe unterdrückt.

Über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der die Maxima unterdrückenden Stoffe läßt sich in diesem Falle nichts feststellen, nur ihre polaren Vorzeichen sind uns bekannt, da Anionen und negative Kolloide, sogenannte „positive Maxima", während Kationen und positive Kolloide „negative Maxima" zu unterdrücken vermögen[8]. Die Bezeichnung positiv oder negativ hängt davon ab, ob das Maximum bei einem positiveren oder negativeren Kathodenpotential als — 0,56 Volt entsteht[9]. Durch das Unterdrückungsvermögen lassen sich noch Spuren von adsorbierbaren Stoffen, die in einer Konzentration von 1 : 600.000 Teilen anwesend sind, feststellen, wie auch ihr polares Vorzeichen[10]. Auf diese Weise lassen sich auch synthetische chemische Produkte von natürlich vorkommenden unterscheiden, worauf noch weiter unten eingegangen werden wird.

3. Die Vorteile und Nachteile der polarographischen Methode.

Unter den größten Vorteilen der polarographischen Methode, bei ihrer Anwendung in der Mikroanalyse, sind in erster Reihe die erforderlichen geringen Substanzmengen und die hohe Empfindlichkeit zu nennen. Wie oben bemerkt, bleibt dabei die Lösung qualitativ und quantitativ unverändert, so daß die Messungen beliebig oft wiederholt werden können. Die Resultate (qualitativ und zugleich quantitativ) können alle anwesenden anorganischen und organischen Bestandteile auch zugleich erfassen und sie werden automatisch, also in ganz objektiver Weise, graphisch registriert. Die geringste Menge, mit der man noch bequem die Elektrolyse durchführen kann, beträgt 0,1 cm^3. In 0,1 cm^3 (es wurden aber auch schon Analysen mit 0,01 cm^3 durchgeführt) können bei Anwendung eines Galvanometers mit zirka 3×10^{-9} Amp. pro 1 mm Empfindlichkeit Konzentrationen von Stoffen bis 10^{-6} g-Äquivalent pro Liter bestimmt werden. Da die Äquivalentgewichte der meisten Stoffe im Bereiche von 10 bis 100 liegen, lassen sich noch Mengen von 10^{-8} bis 10^{-9} g bestimmen; bei äußerster Verdünnung sind allerdings die Resultate auf zirka 20% unsicher, während sie bei 10^{-5} normaler Konzentration mindestens auf 5% gesichert sind. Daß die Lösungen nach der Elektrolyse unverändert bleiben müssen, geht schon aus den verbrauchten geringen Strommengen hervor. So werden bei einer 5 Minuten dauernden Elektrolyse mit

einer Stromstärke von 10^{-7} Amp. 3×10^{-5} Coulomb verbraucht, das heißt zirka 3×10^{-10} g-Äquivalente Substanz auf der Kathode abgeschieden; die abgeschiedene Menge löst sich jedoch sofort wieder auf, wenn der Tropfen an die Anode gelangt, so daß der Gehalt an reduzierbaren Stoffen auch im kleinsten Volumen während des Stromdurchganges konstant bleibt. Bloß in Fällen von irreversibler Reduktion, wenn also die reduzierte Substanz an der Anode nicht mehr zur ursprünglichen Oxydationsstufe oxydiert wird, verarmt die Lösung um die geringe, oben angegebene Menge von Grammäquivalenten. Bemerkt sei hier noch, daß bei Ionen, die mehrere Faradays zur vollständigen Reduktion benötigen, wie z. B. NO_3', BrO_3', die Empfindlichkeit noch wesentlich größer ist.

Noch ein wichtiger Vorteil der polarographischen Methode soll hier hervorgehoben werden, nämlich der, daß bei der Elektrolyse sämtliche Zustände der Substanz in der Lösung, wie Gleichgewicht der Ionen, Solvatationen, Ladungen, bezw. Dispersitätsgrad der

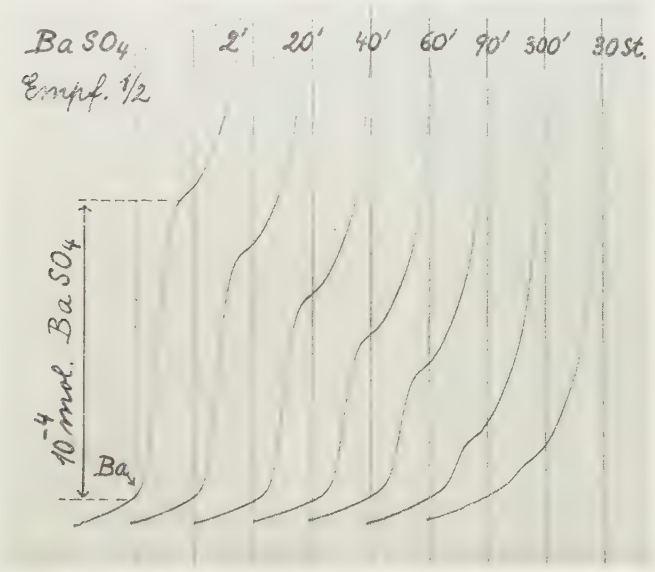


Fig. 7.

Löslichkeitsverminderung durch Altern von frischgefälltem $BaSO_4$: 2, 20 usw. bis 300 Minuten und 30 Stunden nach Mischen von 10 cm³ 0,001 n. $BaCl_2$ mit 20 cm³ 0,001 n. K_2SO_4, in Wasserstoffatmosphäre.

Kolloide praktisch unverändert bleiben wie bei optischen oder Leitfähigkeitsmessungen. Dadurch kann z. B. der zeitliche Verlauf der Löslichkeitsverminderung des frischgefällten $BaSO_4$ in derselben kleinen Lösungsmenge nach je einigen Minuten verfolgt werden[11] (Fig. 7).

Was die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Substanzen betrifft, so können in günstigeren Fällen, wenn die Reduktionspotentiale sich voneinander um mindestens 0,2 Volt unterscheiden und die Stoffe in ungefähr gleichen Mengen anwesend sind, 4 bis 6 Stoffe gleichzeitig qualitativ und quantitativ mit derselben Genauigkeit wie ein Stoff bestimmt werden. Es sollen hier aber auch die Beschränkungen, die die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Stoffe erfährt und die zweierlei Natur sein können, angeführt werden. Erstens dürfen die edleren Bestandteile, d. h. die, welche sich bei kleineren E. M. K. abscheiden, nicht die unedleren überwiegen. Man kann also z. B. gut kleinere Mengen von Kupfer, Blei, Kadmium bei großem Überschuß von Zink, nicht aber Spuren von Kadmium, Zink, Eisen oder Alkalimetallen in Anwesenheit großer Mengen edlerer Metalle, wie Kupfer, Wismut, Thallium oder Blei, bestimmen. In einigen Fällen lassen sich jedoch diese Beschränkungen durch Komplexbindung des edleren Bestandteiles umgehen, so z. B. bei Anwesenheit von Kupfer durch einen Überschuß von Cyanidionen, wodurch fast alle unedleren Metalle sich bei kleineren E. M. K. abscheiden als Kupfer selbst. Die zweite Beschränkung liegt in der Möglichkeit einer Überlagerung der Abscheidungs-, bezw. Reduktionspotentiale vor, wie z. B. bei Anwesenheit von Spuren von Zinn, Blei und Thallium, ferner Kadmium und Indium oder Natrium, Kalium und Strontium, wodurch eine zuverlässige qualitative Bestimmung unsicher wird. Diese Überlagerung der maßgeblichen Potentiale läßt sich zuweilen gleichfalls durch Hinzufügen einer Substanz, die Komplexbildung verursacht, beseitigen, wodurch gewöhnlich ein wesentlicher Unterschied in den Abscheidungspotentialen eintritt. Da aber bei den Alkalimetallen keine Komplexbildung stattfindet, ist eine polarographische Trennung von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium unmöglich, wohl aber ihre Trennung von Lithium, das sich bei einem um zirka 0,2 Volt negativeren Potentiale als die anderen Alkalimetalle abscheidet. Bemerkt sei hier auch, daß in alkalischen, neutralen oder schwach-

sauren Lösungen, infolge der großen Überspannung[12] am Quecksilber, keine Wasserstoffabscheidung stattfindet, bloß in Lösungen, die einen kleineren Pu-Wert als 4 besitzen, wirkt die Anwesenheit des Wasserstoffions bei der Abscheidung von unedlen Metallen störend.

Was die polarographische Bestimmung organischer Substanzen betrifft, so sind die bisherigen Erfahrungen noch zu gering, um entscheiden zu können, ob und in welchem Maße ein qualitativer Analysengang zur Identifizierung der mannigfaltigen Reduktionspotentiale möglich sein wird.

Im allgemeinen ist die Anwendung der polarographischen Methode an zwei Bedingungen geknüpft: 1. der Stoff muß löslich sein, da nur aus echter Lösung die Bestandteile elektrolytisch ausscheidbar sind*; 2. nur Bestandteile, welche elektrolytisch reduzierbar sind, können polarographisch analysiert werden, da nur deren Reduktion, bezw. Abscheidung eine Steigerung an der Stromspannungskurve hervorrufen können.

Die edelsten Metalle wie Silber und Gold können polarographisch nicht bestimmt werden, falls sie nicht als komplexe Cyanide gelöst sind, weil sie schon durch Quecksilber allein aus ihren Lösungen ausgeschieden werden. Dagegen kann Platin auf einem Umwege, nämlich durch seine katalytische Wirkung auf die Wasserstoffüberspannung, in noch so verdünnten Lösungen, wie 10^{-7} g-Äquivalent pro Liter, mit hoher Empfindlichkeit geschätzt werden. Die Anwesenheit von Arsen[13] in saurer, bezw. von Magnesium[11] in neutraler Lösung verwischt die Stufen anderer durch gleichzeitige Abscheidung benachbarter Stoffe, da sich mit ihnen Wasserstoff abscheidet. Deren Anwesenheit ist daher zu vermeiden.

Die polarographische Bestimmung von anorganischen Anionen gelingt nur in einigen Fällen, so z. B. bei NO_3', BrO_3', JO_3', NO_2', SO_3'' sowie bei Anionen der amphoteren und komplexen Metallverbindungen. Die meisten Anionen werden jedoch an der tropfenden Quecksilberkathode nicht angegriffen.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, eignet sich die polarographische Methode zu einer vollen systematischen Analyse nicht, wohl aber kann sie in manchen Fällen, die weiter unten besprochen werden sollen, sehr gute Dienste leisten. So können viele Probleme,

* Es soll hier betont werden, daß auch nicht wässerige Lösungen, wie methyl- oder äthylalkoholische, sich gut für polarographische Studien eignen.

die durch die bekannten Methoden nicht lösbar sind oder deren Lösung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, durch Anwendung der polarographischen Methode auf einfacher Weise entschieden werden. Als Beispiele seien hier nur angeführt die gleichzeitige quantitative Bestimmung von Spuren von Bromaten und Jodaten in Chloraten, die Entdeckung von Spuren von Niob in Tantal, von Aldehyd in chirurgischem Äther, Essig, rektifiziertem Alkohol und alkoholischen Getränken, die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Peroxydverbindungen neben Sauerstoff (z. B. in

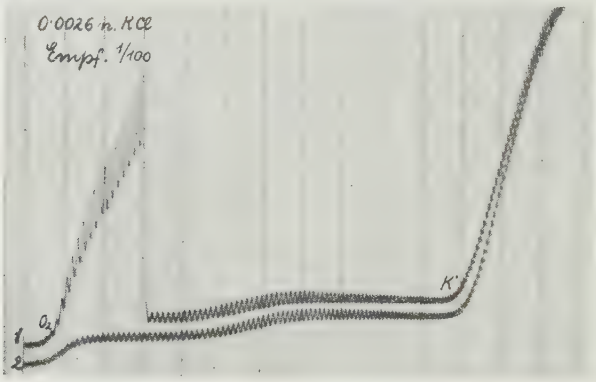


Fig. 8.

Kurve 1: Nichtfiltrierte Lösung von KCl bei Luftzutritt.
Kurve 2: Dieselbe Lösung nach Filtration durch gewöhnliches qualitatives Filtrierpapier.

Äther), die Feststellung von Barium- neben Radiumsalzen[11], Spuren von Nitriten neben Nitraten, Fumarsäure neben Maleinsäure, die Unterscheidung von synthetischer und Gärungsessigsäure. Durch keine andere analytische Methode läßt sich wohl eine filtrierte von einer reinsten unfiltrierten Elektrolytlösung unterscheiden (Fig. 8) oder Spuren von Platin in reinsten wässerigen Lösungen, in denen eine kurze Zeit ein Platinblech eingetaucht wurde, feststellen (Fig. 9). Spuren von löslichen Proteinen lassen sich noch in Mengen von 0,0001% nachweisen[14], so daß reine Wolle in einer wässerigen Ammoniumchloridlösung eine deutliche Proteinstufe gibt (Fig. 10).

Die polarographische Methode kann natürlich nicht nur als Mikromethode, sondern mit gleichem Erfolg auch als Makromethode verwendet werden, falls es sich um konzentrierte Lösungen reduktionsfähiger Substanzen handelt. Durch entsprechende Verringerung der Empfindlichkeit des Galvanometers, bezw. Verdünnung

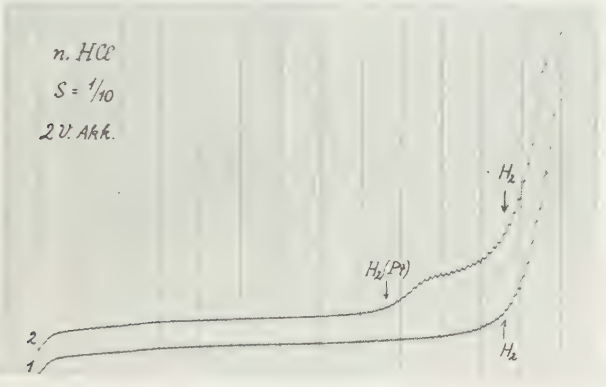


Fig 9.

Kurve 1: Reinste n. Salzsäure, vor u.
Kurve 2: Nachdem gereinigtes Platinblech für ein paar Sekunden in die Salzsäure eingetaucht wurde.

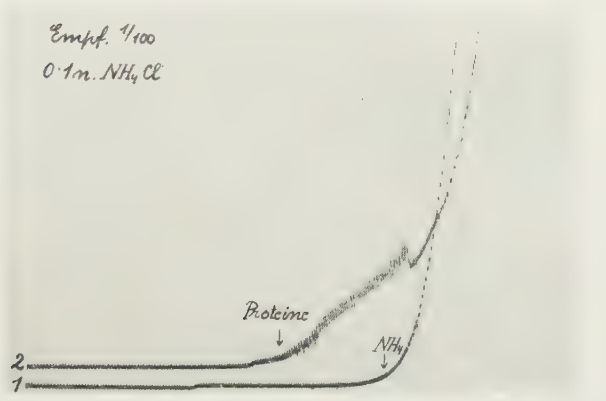


Fig. 10.

Kurve 1: 0,1 n. NH_4Cl-Lösung.
Kurve 2: Dieselbe Lösung nach kurzem Eintauchen (zirka ½ Minute) von reinster Wolle.

der Lösung, erhält man entsprechende Kurven mit charakteristischen Stufen bei Reduktionspotentialen, die mit denen in den verdünntesten Lösungen völlig übereinstimmen.

4. Ausführung der Bestimmungen.

Bei konzentrierteren Lösungen kann man die Elektrolyse auch bei Luftzutritt durchführen. Die Lösung ist in solchem Falle mit Sauerstoff vom Partialdruck von $^1/_5$ Atmosphäre gesättigt, was bei gewöhnlicher Temperatur 8 Milligramm O_2 pro Liter ausmacht, so daß die Lösung in bezug auf Sauerstoff millinormal ist.

Je nach der Menge bringt man die Lösung in ein größeres oder kleineres Becherglas; der Boden des Gefäßes wird dann mit einer zumindestens 3 mm hohen Quecksilberschicht bedeckt, in die ein mit Platinkontakt versehenes und mit Quecksilber gefülltes Röhrchen gesteckt wird. Das Ende der Quecksilberkathode taucht man in die Lösung, und zwar einige Millimeter unter deren Oberfläche ein. Die Quecksilberkathode selbst wird folgendermaßen vorbereitet: Aus je 14 cm langen, 0,5 cm weiten Jenaer Glaskapillaren, mit innerem Durchmesser zirka 0,5 mm, werden durch Schmelzen und Ausziehen des mittleren Teiles zwei engere, mit innerem Durchmesser 0,01 bis 0,03 mm hergestellt. Das dicke Ende dieser Kapillare wird mit der einen Öffnung eines Vakuumgummischlauches verbunden, während das andere Ende des Gummischlauches mit einem birnenförmigen Glasreservoir in Verbindung steht (Fig. 11). Wenn nun das Reservoir mit Quecksilber gefüllt und die Kapillare in destilliertes Wasser getaucht wird, tropft bei einer bestimmten Höhe des Reservoirs Quecksilber langsam aus der Kapillare. Die Spitze der Kapillare wird nun soweit abgeschnitten, daß bei der höchsten Lage des Reservoirs eine Tropfzeit von 6 bis 8 Sekunden in destilliertem Wasser erreicht wird. In Elektrolytlösungen tropft dann das Quecksilber aus so zubereiteten Kapillaren mit einer etwa dreisekundigen Geschwindigkeit. Liegt eine nicht gut leitende Lösung zur Untersuchung vor, dann fügt man zweckmäßig zu ihr einen Tropfen Lithiumchlorid- oder Hydroxyd-Lösung oder der reinsten Salze von Tetramethyl- oder Tetraäthylammonium hinzu, so daß die Lösung an Elektrolyten zirka n/100 ist. Die obengenannten zugefügten Verbindungen beanspruchen nämlich die größten Zer-

setzungsspannungen, so daß durch ihre Zugabe die Abscheidungsstufen aller anderen Stoffe nicht verdeckt werden. Die größte Empfindlichkeit kann bei der polarographischen Methode jedoch nur bei vollständiger Entfernung des Luftsauerstoffes erreicht werden. Um das zu erzielen, leitet man durch die Lösung, die sich in einem

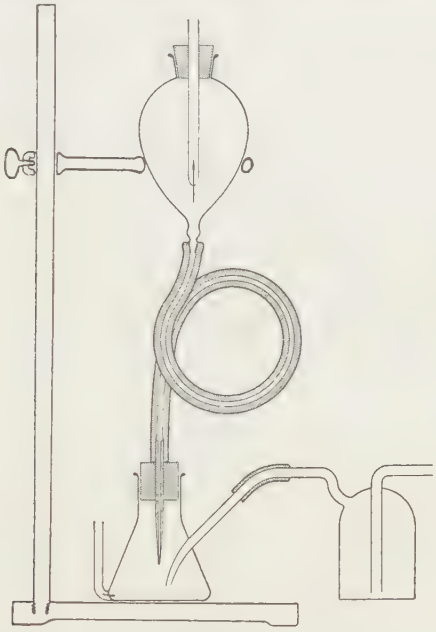


Fig. 11.
Quecksilberreservoir, Kapillare, Elektrolytgefäßchen, Ständer und Waschflasche.

der in Fig. 1 angegebenen Gefäße befindet, 3 bis 5 Stunden reinsten elektrolytischen Wasserstoff, gießt dann trockenes Quecksilber im Wasserstoffstrome zur Lösung zu und bringt die Kapillare durch die Öffnung im Gummistopfen in die Lösung, ohne den Wasserstoffstrom dabei zu unterbrechen. Dann erst wird die Wasserstoffzuleitung geschlossen und die Elektroden polarisiert. In Spezialfällen, wenn die chemische Natur der zu untersuchenden Substanz es erlaubt, kann der Sauerstoff auch durch Sulfitzugabe völlig entfernt werden, jedoch wirken hier viele organische Substanzen negativ katalytisch, indem sie Sulfit gegen Sauerstoff völlig un-

wirksam machen. Natürlich kann der Luftsauerstoff auch durch Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure, oder auch durch Auskochen der Lösung bei 100° oder im Vakuum bei Zimmertemperatur entfernt werden. Falls die Lösung an reduzierbaren Substanzen zu konzentriert ist, um die größte Galvanometerempfindlichkeit anwenden zu können, wird sie im Wasserstoffstrome verdünnt, was am besten durch ihr Zutropfenlassen aus einer in Fig. 12 abgebildeten Bürette zu einem bekannten Flüssigkeitsvolumen geschieht. Durch die zweite Öffnung im Stopfen wird die Kapillare in die Lösung

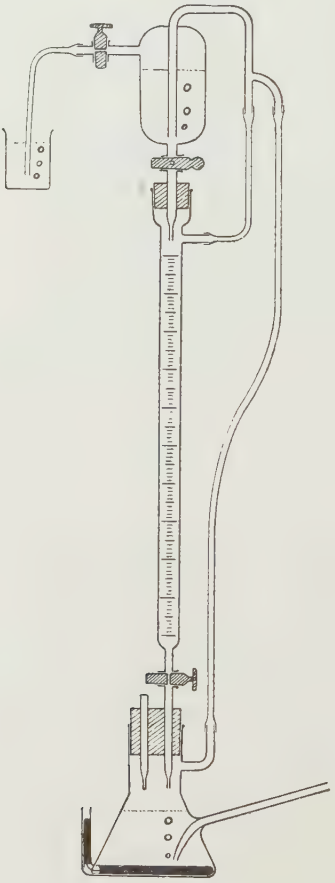


Fig. 12.
Bürette für Untersuchungen ohne Luftzutritt.

gebracht. Schon die geringsten Zugaben aus der Bürette verursachen merkliche Stufen an den polarographischen Kurven, wodurch die Hauptbestandteile an reduzierbaren Stoffen bestimmt werden; nach größeren Zugaben machen sich auch die anderen in geringerer Menge vorhandenen Bestandteile bemerkbar, oft sogar in solchen Mengen, daß zu ihrer Bestimmung die Empfindlichkeit des Galvanometers verringert werden muß.

Wird die Lösung nicht auf reduzierbare, sondern auf oberflächenaktive, das heißt adsorptive Stoffe geprüft, dann tropft man sie aus einer Bürette oder Pipette offen an der Luft zu einem bekannten Volumen einer in einem elektrolytischen Gefäße befindlichen Lösung. Die Elektrolytlösung muß eine solche Substanz enthalten, bei deren Elektroreduktion an der Kurve ein hervorragendes Maximum entsteht. Gewöhnlich genügt auch schon der Luftsauerstoff selbst, der in der Lösung enthalten ist (Fig 13). Die die adsorptiven Stoffe enthaltende Lösung wird so lange zugetropft, bis das Maximum deutlich unterdrückt wird. Die Verdünnung, bei welcher die zugefügte Lösung das Maximum zur Hälfte zu unterdrücken vermag, wird für die Adsorptionsfähigkeit oder Oberflächenaktivität des Stoffes als charakteristisch betrachtet.

Bei Anwendung geringer Flüssigkeitsmengen (zirka 0,5 bis 0,1 cm³) wird entweder das in Fig. 1, Nr. 5, abgebildete Gefäßchen

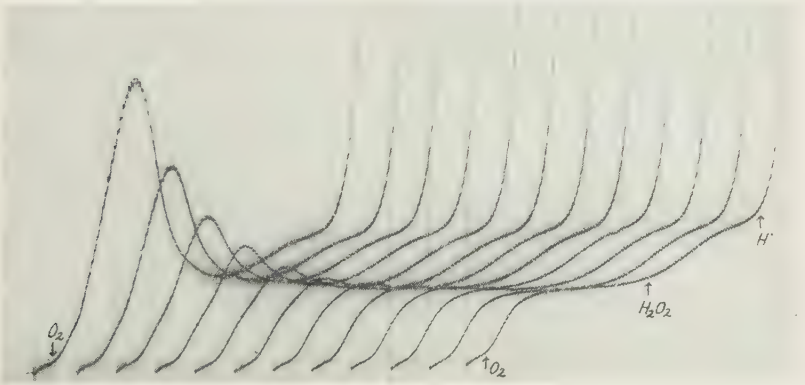


Fig. 13.

Zu 30 cm³ 0,01 n. HCl eine 0,001 mol. Lösung von α-Naphthol bei Luftzutritt zugetropft: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14 Tropfen. Empfindlichkeit 1 : 25.

benützt oder es kann auch nur ein Tropfen der Flüssigkeit in die Kapillarröhre des Mikrogefäßchens (Fig 1, Nr. 6) gebracht werden. Wenn dessen innerer Durchmesser 2 mm beträgt, ist noch immer genügend Raum und Entfernung zwischen der Anode und der tropfenden Quecksilberkathode, um die kleinsten Mengen der Lösung analysieren zu können. Auf diese Weise hat Dr. V. Majer im hiesigen Laboratorium mit 3 mm hoher Lösungsschicht, also mit 0,01 cm^3 Volumen, Analysen ausgeführt mit vollständig reproduzierbaren polarographischen Kurven (siehe Fig. 21).

Zwecks besserer Übersicht über die Ergebnisse einzelner Verdünnungen oder Empfindlichkeiten, wie auch der Ökonomie halber, werden womöglich mehrere Kurven auf einem Polarogramm hergestellt.

Nach dem Gebrauch wird die Kapillare, noch tropfend, in destilliertes Wasser gebracht, worauf das Niveau des Quecksilberreservoirs so erniedrigt wird, daß das Tropfen gerade aufhört.

Das angewendete Quecksilber muß vor jedem neuen Gebrauch chemisch gereinigt und zweimal destilliert werden, zuerst womöglich im Luftstrom und nachher im Vakuum. Die Gefäße sollen aus hartem neutralen Glas sein, damit die Alkalien nicht leicht ausgelaugt werden.

5. Anwendungen.

a) Untersuchung der Kationen.

Von den Kationen können, wie aus den Tab. 1 und 2 hervorgeht, die meisten der bei gewöhnlichen Analysen vorkommenden (außer $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, Ta^{V}) polarographisch bestimmt werden. Schwer trennbar sind $Na^{\cdot}$-, $K^{\cdot}$-, $Rb^{\cdot}$-, $Cs^{\cdot}$-, $Sr^{\cdot\cdot}$-Ionen sowie $Li^{\cdot}$-, $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen. Eine systematische Trennung der Gruppe von V, Nb, Mo, W, U wurde noch nicht unternommen, aber die einzelnen Verbindungen liefern gut ausgeprägte Stufen an den Kurven. Die seltenen Erden wurden bisher polarographisch noch nicht untersucht. Die Tatsache, daß die Abscheidungs-, bezw. Reduktionspotentiale in manchen Fällen zu dicht aneinander liegen, zwingt uns, durch chemisches Eingreifen die qualitativen Bestimmungen eindeutig zu gestalten. Bewährt hat sich in dieser Richtung am besten der systematische Gang nach den Sulfidgruppen, in welchen die ihrem Abscheidungspotentiale nach zusammengehörigen Kationen zusammengefaßt sind, und zwar in folgender Weise:

Bei Potentialen von 0 bis —0,6 Volt scheiden sich die Spuren derjenigen Kationen ab, die in Säuren unlösliche Sulfide bilden, von —0,7 bis —1,8 Volt werden an der Quecksilberkathode Spuren nur jener Metalle abgeschieden, deren Sulfide nur durch Ammoniumsulfid gefällt sind; bei noch negativeren Potentialen als —1,8 Volt sind es die durch Schwefelwasserstoff, bezw. Ammoniumsulfid nichtfällbaren Kationen, also die der Alkalimetalle und alkalischen Erden[13], die Stufen in der Kurve hervorrufen.

Das weniger häufig vorkommende Thallium bildet in der letztgenannten Regel eine Ausnahme, da es ein in starken Säuren lösliches Sulfid bildet, obwohl sein Abscheidungspotential bei —0,4 Volt liegt; es gehört daher in die Gruppe von Eisen und Zink, wo es sich eindeutig polarographisch bestimmen läßt.

Ausführung. Die Lösung, enthaltend $Cu^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, aus der die Quecksilber- ($Hg_2^{\cdot\cdot}$) und Silberverbindungen entfernt wurden, wird bis auf zirka 10% mit Seignettesalz versetzt und durch Kalilauge schwach alkalisiert[13]. Durch Tartratkomplexbildung werden die Abscheidungspotentiale des Kupfers und Wismuts soweit getrennt, daß dann die gleichzeitige Bestimmung aller vier Elemente möglich wird, wie auf dem Polarogramm in Fig. 14 zu sehen ist.

Die nachher folgende Gruppe, die Sb, Sn und Arsen umfaßt,

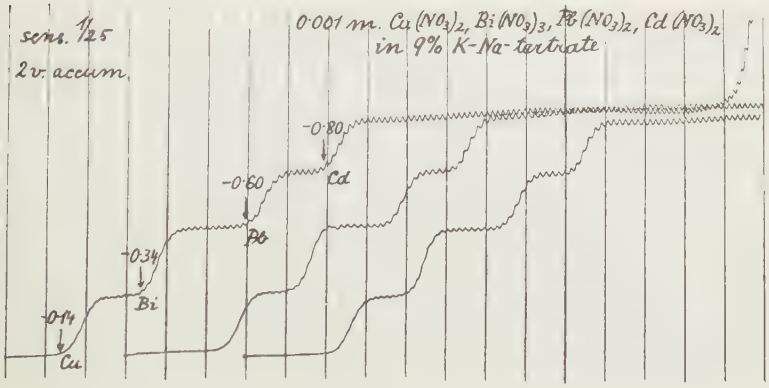


Fig. 14.

Polarogramm einer Lösung von 0,001 mol. Nitraten des Kupfers, Wismuts, Bleis und Kadmiums mit Überschuß von Seignettesalz. Empfindl. 1 : 25. Die Kurve ist dreimal wiederholt.

liefert bei Abwesenheit des letzteren eindeutige Polarogramme (Fig. 15). Ist Arsen anwesend, so wird durch seine Abscheidung die Stufe des Zinns verdeckt; daher muß die Lösung mit einem Überschuß von Bariumhydroxyd versetzt werden, wodurch das Abscheidungspotential von Zinn auf — 1,0 und das des Arsens auf — 1,6 Volt verschoben wird.

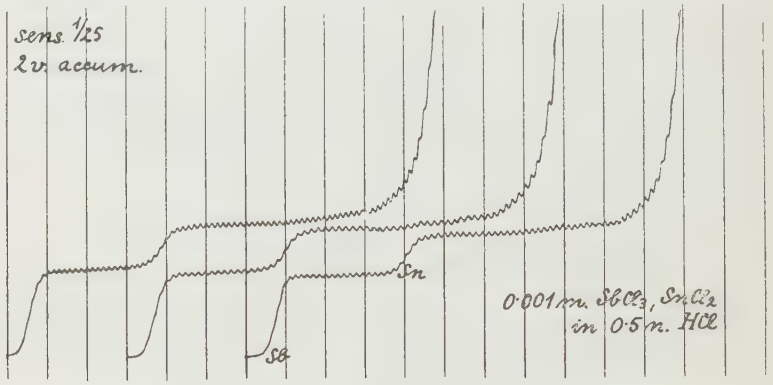


Fig. 15.

Polarogramm einer 0,001 mol. Lösung von Antimon(3) und Zinn(2)chlorid in 0,05 n HCl. Empfindl. 1 : 25. Die Kurve ist dreimal wiederholt.

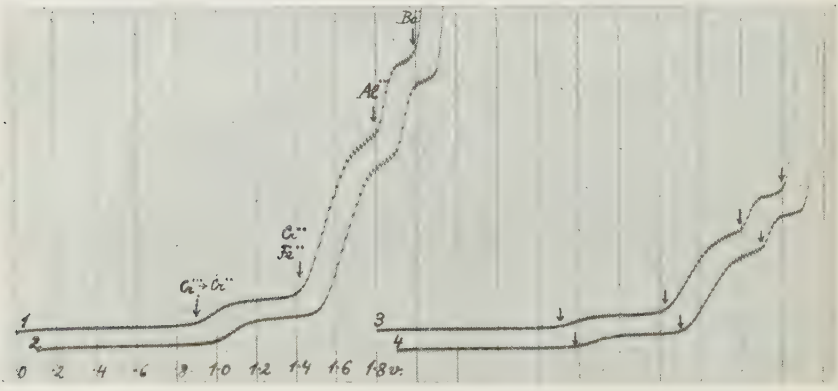


Fig. 16.

Lösung enthält: 0,001 n. $CrCl_3$, $FeCl_2$, $AlCl_3$, 0,05 n. $BaCl_2$.
Kurven 1 und 2 mit Empfindlichkeit 1 : 200;
Kurven 3 und 4 mit Empfindlichkeit 1 : 400.

In der nächsten Gruppe lassen sich Eisen, Chrom und Aluminium gut nebeneinander bestimmen[16]. Es ist hier aber zu beachten, daß die zweite Reduktionsstufe des Chroms $Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr$, mit der Abscheidung von Eisen zusammenfällt und deshalb ist zwecks quantitativer Eisenbestimmung von der Höhe der Welle bei — 1,4 Volt die doppelte Höhe der ersten Reduktionswelle des Chroms bei — 0,8 Volt abzuziehen (Fig. 16).

Die in der folgenden Gruppe von Zn, Ni, Co und Mn stattfindende Koinzidenz der Potentiale von Zink und Nickel bei — 1,05

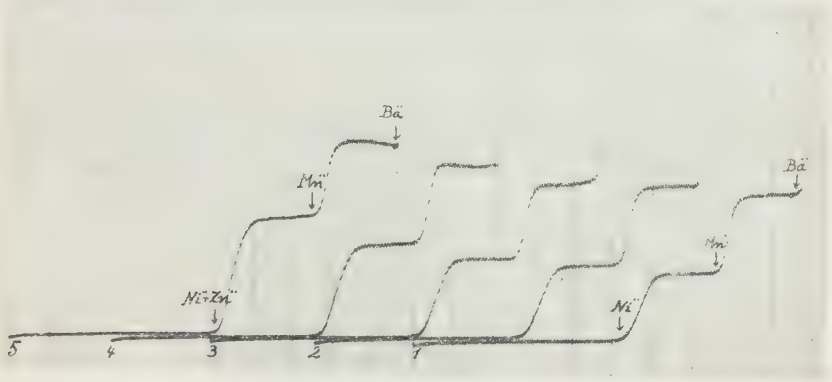


Fig. 17.

Zu 20 cm^3 einer 0,001 n. Lösung von $NiCl_2$, $MnCl_2$ in 0,05 n. $BaCl_2$ zugegeben: 1) 0, 2) 0,25, 3) 1,0, 4) 1,5, 5) 2,5 cm^3 einer 0,01 n. $ZnCl_2$-Lösung. Empfindlichkeit 1 : 200.

wird dadurch behoben, daß der in schwach saurer Lösung nicht komplexer Salze erhaltenen Kurve eine zweite nach Hinzufügen eines Überschusses von Ammonoxalat aufgenommene folgt (Polarogramme 17 und 18). Durch das letztere Reagens werden nämlich alle Kationen außer $Zn^{\cdot\cdot}$ stark komplex gebunden und ihre Abscheidungspotentiale so weit nach rechts verschoben, daß nur Zink allein eine Stufe liefert und daher quantitativ bestimmt werden kann.

In der Gruppe der alkalischen Erden lassen sich Barium und Strontium auch in Anwesenheit von Kalzium nebeneinander gut bestimmen[11] (Fig. 19). Es darf aber nicht das „edelste“ aller dieser Bestandteile, das heißt das Barium, in einem größeren als

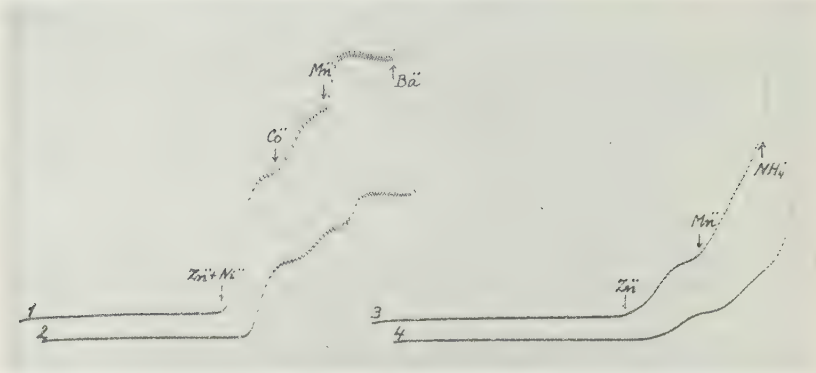


Fig. 18.

Kurve 1 und 2: 0,001 n. Chloride von Zn, Ni, Co, Mn in 0,05 n. $BaCl_2$.
Kurve 3 und 4: Dieselbe Lösung mit Überschuß von $(NH_4)_2C_2O_4$.
Empfindlichkeit: 1 und 3, 1 : 200; 2 und 4, 1 : 400.

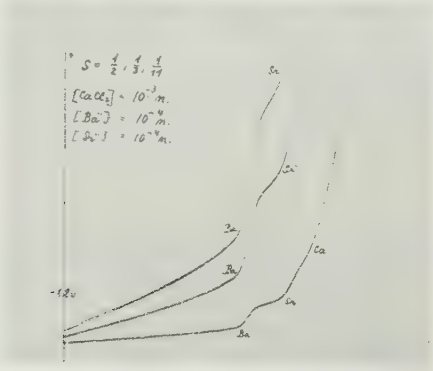


Fig. 19.

Ein Gemisch, enthaltend 10^{-4} n. $BaCl_2$, $SrCl_2$ in 10^{-3} n. $CaCl_2$ mit Empfindkeiten 1 : 2, 1 : 3, 1 : 11.

zehnfachen Überschuß vorhanden sein. Kalziumionen verursachen an den Kurven ebenfalls meßbare Stufen, wenn sie in kleinerer als 10^{-3} norm. Konzentration anwesend sind und wenn die Elektrolyse in Gegenwart eines Überschusses von Tetramethyl- oder Äthylammoniumhydroxyd ausgeführt wird.

Aus der Gruppe des Magnesiums und der Alkalimetalle läßt

sich Magnesium, wie bereits erwähnt, nicht bestimmen, da es katalytisch Wasserstoffabscheidung an der tropfenden Kathode verursacht. Wenn es aber durch zirka 0,1 n-quaternäre Base niedergeschlagen wird, dann lassen sich die Ammonium- und Alkalimetallionen gut unterscheiden. Die Stufe des hier edelsten Bestandteiles, nämlich des Ammoniums, tritt bei zirka — 1,9 Volt auf, eine andere bei — 2,0, bei welcher Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium koinzidierend abgeschieden werden, während das Lithium erst bei — 2,20 Volt auftritt.

Nitrate, Nitrite, Bromate und Jodate dürfen in den letztgenannten drei Gruppen nicht anwesend sein, da ihre Reduktionspotentiale zwischen — 1,0 und 2,0 Volt liegen. Sie werden aber bei der Trennung nach Gruppen durch Fällung und Wiederauflösung leicht entfernt.

Seltenere Metalle, wie Gallium, Indium, Vanadium, Titan, Niob, Molybdän, Wolfram, Uran und Rhenium, liefern auch ausgeprägte, gut definierbare Stufen an den Stromspannungskurven. Besonders empfindlich ist die polarographische Methode für Rheniumbestimmungen, weil dessen Perrhenate um sieben Valenzen reduziert wer-

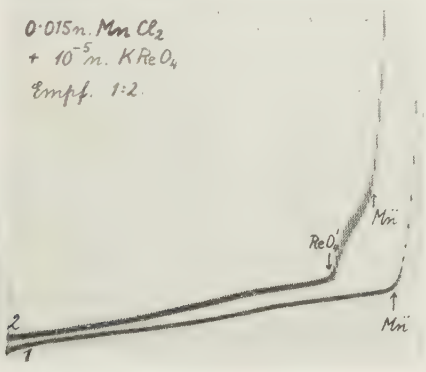


Fig. 20.

Kurve 1: Reine 0,015 n. $MnCl_2$-Lösung in Wasserstoffatmosphäre. Kurve 2: Dieselbe Lösung, enthaltend 10^{-5} n. $KReO_4$; Volumen der untersuchten Lösung = 0,2 cm³, welches 4×10^{-7} gr. Re enthält = 0,4 μg Re. Empfindlichkeit 1 : 2.

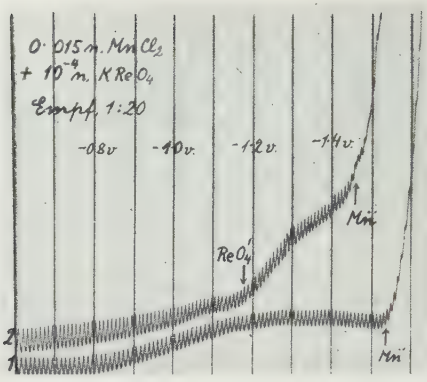


Fig. 21.

Kurve 1: Reine 0,015 n. $MnCl_2$-Lösung bei Luftzutritt. Kurve 2: Dieselbe Lösung, enthaltend 10^{-4} n. $KReO_4$; Volumen der untersuchten Lösung = 0,01 cm³, welches 2×10^{-7} gr. Re enthält = 0,2 μg. Empfindlichkeit 1 : 20.

den können. Deshalb braucht ein Grammanion ReO_4' sieben Faraday Elektrizität gegen 1 Faraday bei äquivalenter Kationenabscheidung (Fig. 20 und 21) und verursacht deswegen eine siebenfache Stromsteigerung.

b) Reduzierbare Anionen.

Die letzterwähnte Perrhenatreduktion bringt uns zur Gruppe der an der tropfenden Quecksilberkathode reduzierbaren Anionen. Auch aus anderen Anionen, wie PbO_2'', ZnO_2'', SnO_2'', $Ag(CN)_2'$ u. a., lassen sich die Metalle an der Kathode gut abscheiden, was leicht zu verstehen ist, da sie im beweglichen Gleichgewicht mit ihren metallischen Elementarkationen bestehend betrachtet werden können. Verwunderlich ist aber die Tatsache, daß auch nicht spaltbare Anionen, wie NO_2', NO_3', JO_3', BrO_3', in Anwesenheit mehrwertiger Kationen, wie $Mg^{··}$, $Ca^{··}$, $La^{···}$, $Al^{···}$, $Th^{····}$, glatte Reduktionsstufen an den Kurven hervorrufen. Eingehendere Untersuchungen haben ergeben, daß diese Ionen nicht durch Berührung mit der Kathode, von der sie ja abgestoßen werden, reduziert werden, sondern durch eine bis zum Zerreißen der Teilchen führende Deformation, welche

durch das in der Nähe der Kathode herrschende elektrische Feld verursacht wird. Eine systematische Trennung aller dieser Anionen wurde noch nicht versucht, wohl aber die Trennung der Nitrate von den Nitriten. Durch Ansäuern mit Salzsäure werden nämlich die Nitrite in Stickstoffoxyd verwandelt und können als solche polarographisch bestimmt werden (siehe auch weiter unten); nach Neutralisation mit Kalziumhydroxyd kann man dann auch das Nitrat polarographisch bestimmen.

Anionen von vielen ungesättigten organischen Säuren werden gleichfalls an der tropfenden Kathode reduziert und lassen sich deshalb gut quantitativ bestimmen (z. B. Fumarate neben Maleinaten und ihre Homologen).

c) Reduzierbare neutrale Moleküle.

Wie das letzterwähnte Stickstoffoxyd (NO), läßt sich auch Schwefeldioxyd aus saurer Lösung reduzieren und somit auch Sulfite, nach Ansäuern ihrer Lösungen[22]; sie verursachen dabei an den Kurven quantitativ meßbare Stufen. Was die Sauerstoffreduktion anlangt, so wurde sie schon früher erwähnt; hier sei nur noch bemerkt, daß die einfache quantitative polarographische Sauerstoffbestimmung im Bereiche von 0,05 bis 50 Milligramm pro Liter möglich ist (Fig. 22). Zu den reduzierbaren neutralen Teilchen gehören auch Wasserstoffperoxyd und andere Peroxyde, deren Reduktion an den Kurven mit der gewöhnlichen hohen polarographischen Empfindlichkeit sich verfolgen läßt. Auch Persulfide und alle polysulfidisch gebundenen Schwefelgruppen, wie $(NH_4)_2S_n$, Cystin, werden an der tropfenden Kathode reduziert. Unter die reduzierbaren Neutralmoleküle sind auch viele organische, wie Aldehyde[17], Ketone, Nitroderivate, ungesättigte Säuren (in saurer Lösung), Amine, Alkaloide und Eiweißstoffe, zu zählen. Ihr polarographisches Verhalten ist jedoch sehr mannigfaltig und wird nachstehend unter den Spezialfällen behandelt werden.

d) Spezialfälle.

Mit gutem Erfolge kann die polarographische Methode zur Bestimmung kleinster Spuren fremder Stoffe in den reinsten chemischen, medizinischen und pharmazeutischen Präparaten angewen-

det werden. Man bereitet zu diesem Zwecke eine möglichst konzentrierte (ca. molare) Lösung des zu untersuchenden Präparates oder, falls es wenig löslich ist, extrahiert man die Verunreinigungen mit reinster polarographisch vorher geprüfter Säure- oder Laugelösung und untersucht die letztere dann zum zweiten Male. So wurden die Polarogramme in Fig. 23, 24, und 25 erhalten. Han-

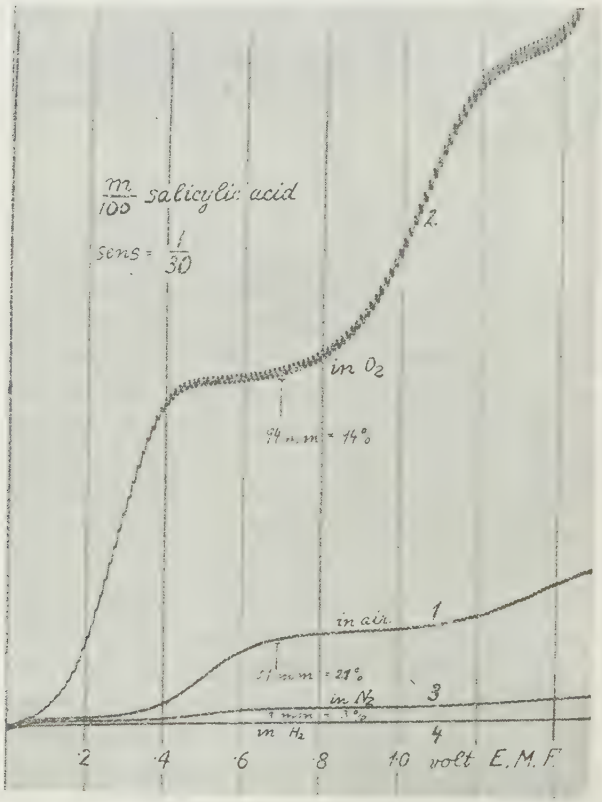


Fig. 22.

0,01 mol. Salizylsäure gesättigt: 1. durch Luft unter Atmosphärendruck, 2. durch technisch reinen (93,7%) Sauerstoff, 3. durch technisch reinen, 2,83% Sauerstoff enthaltenden Stickstoff, 4. durch reinsten Wasserstoff. Empfindlichkeit 1 : 30. Die Höhen der Sauerstoffstufe sind dem Gehalt an Sauerstoff proportional.

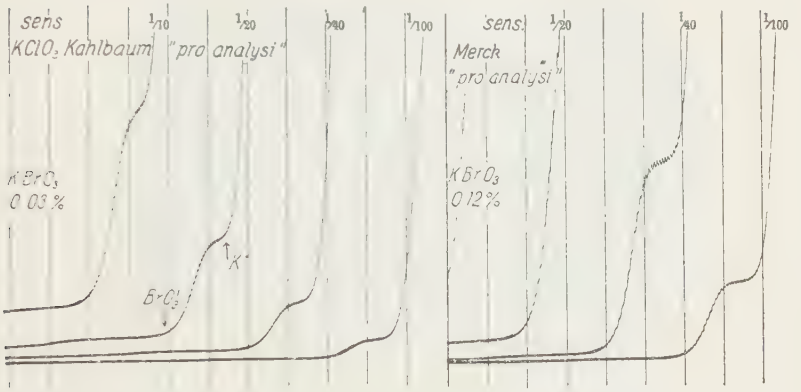


Fig. 23.

Spuren von Bromat in Chlorat (aufgenommen mit verschiedenen Empfindlichkeiten).

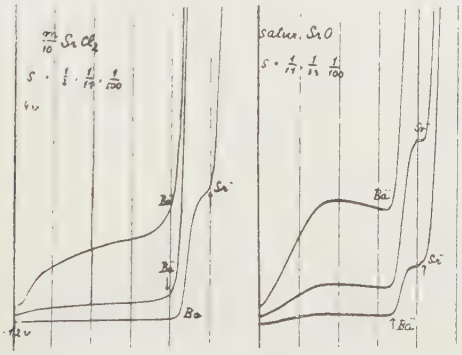


Fig. 24.

Spuren von Barium in Strontiumverbindungen; links: 0,1 molar. $SrCl_2$; rechts: gesättigte Lösung von reinstem Strontiumoxyd.

Spuren von Barium in Strontiumpräparaten.

delt es sich um Metalle, dann werden diese in Salzsäure gelöst (Fig. 26); organische Flüssigkeiten werden mit wässerigen Lösungen ausgeschüttelt (Fig. 27). Die Reinheit vom destillierten Wasser wird durch Abwesenheit von Spuren von Schwermetallen und

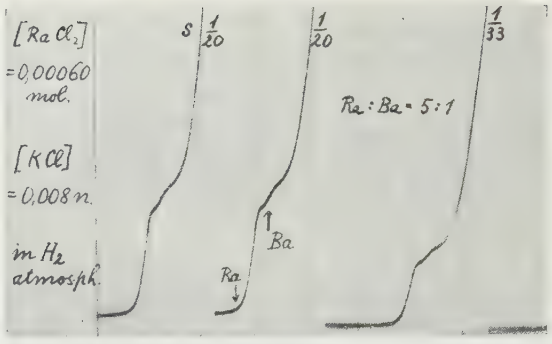


Fig. 25.

Lösung, enthaltend Radium- und Bariumionen im Verhältnis 5 : 1 (0,00060 mol. $RaCl_2$ und 0,00012 mol. $BaCl_2$ per Liter).

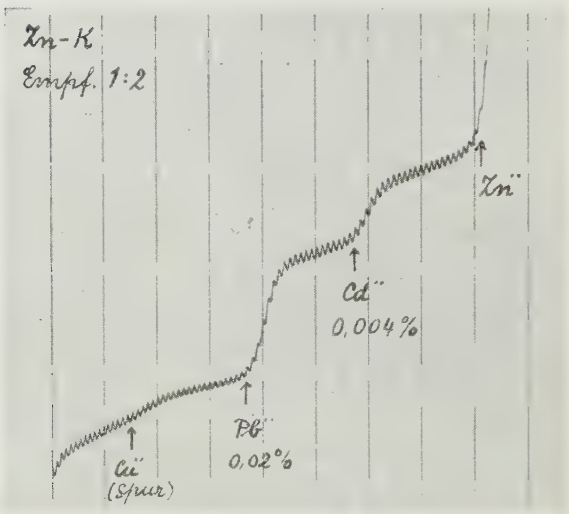


Fig. 26.

Spuren von Cu, Pb, Cd in reinstem Zink „pro analysi". 1 gr. Zn wurde in 18 cm^3 HCl gelöst.

Alkalien geprüft. Die Löslichkeit des Glases kann gut verfolgt werden durch Zunahme der Stufe an der Kurve des destillierten Wassers bei — 2 Volt, die durch Elektroreduktion der Alkalimetalle verursacht wird. Da die polarographische Methode außer-

Fig. 27.

Prüfung von Äther auf Reinheit:

Kurve 1: einer 0,01-n-LiOH-Lösung, die mit gewöhnlichem käuflichen Äther geschüttelt wurde; Kurve 2: einer 0,001-n-LiOH-Lösung, die mit frisch destilliertem Äther geschüttelt wurde. Die Wellen der Kurve zeigen den Gehalt von Hydroperoxyd und Acetaldehyd an.

ordentlich empfindlich gegen Spuren von Proteinen[14] ist (bis zu 0,0001%), kann man sie zu Untersuchungen löslicher Eiweißstoffe im menschlichen Serum, zerebrospinaler Flüssigkeit, Harn, Exudaten wie auch in Pflanzensamen, Mehl, Milch, Bier usw. anwenden. Die zu diesem Zwecke zu verwendenden Elektrolytlösungen müssen Ammoniumionen enthalten, da erst in ihrer Anwesenheit die durch die Proteine verursachte Stufe anwächst. Bei konstantgehaltener Ammoniumionenkonzentration ist die Höhe der Stufe der Eiweißstoffmenge annähernd proportional.

Mit Erfolg wurde die polarographische Methode auch zum Studium der Gärungsprozesse verwendet. So lassen sich Essige ververschiedener Herkunft durch die für sie charakteristischen Kurven leicht erkennen und von Falsifikaten unterscheiden[18]. Die gegorenen Essige vermögen nämlich schon in ziemlich großer Verdünnung Luftsauerstoffmaxima zu unterdrücken (Fig. 28), was durch die Anwesenheit kleiner Mengen oberflächenaktiver Gärungsprodukte bedingt wird; dagegen unterdrückt eine Lösung von Holz- oder synthetischer Essigsäure das Maximum nicht. Auch der

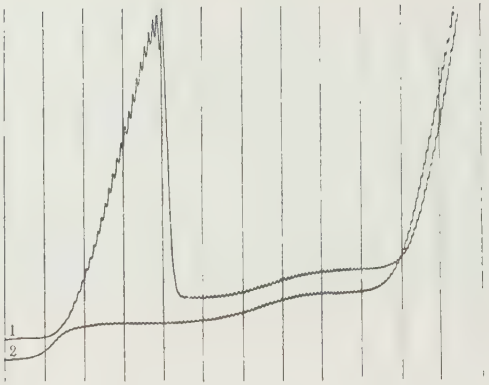


Fig. 28.

1. 0,02 molarer Holzessig. (Luftsauerstoffmaximum stark ausgeprägt.)

2. 0,02 molarer Gärungsessig. (Luftsauerstoffmaximum gänzlich unterdrückt durch Anwesenheit von Spuren von oberflächenaktiven Verbindungen.)

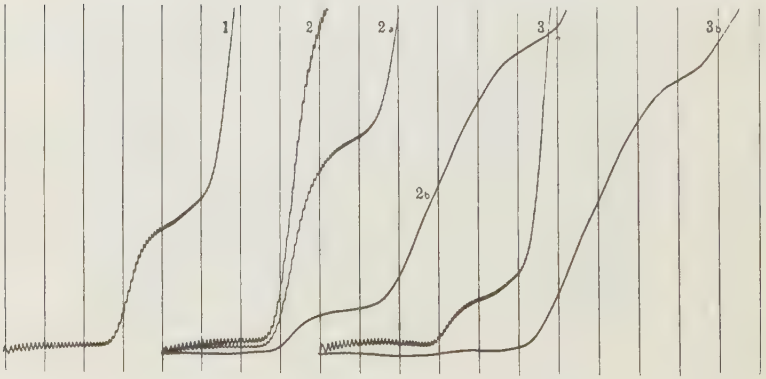


Fig. 29.

Destillate von 10% Gärungsessigen, durch LiOH neutralisiert.

1. gewöhnlicher Gärungsessig, 2. Weinessig, 3. gemischter Gärungs- und Holzessig.

Empf.: 1, 2, 3 $^1/_{10}$; 2 a $^1/_{20}$; 2 b, 3 b $^1/_{100}$.

Die Wellen zeigen den Gehalt von Acetaldehyd an.

Gehalt an Azetaldehyd, der nur in gegorenen Essigen vorhanden ist, kann polarographisch gut beurteilt werden (Fig. 29). In anderen gegorenen alkoholischen Flüssigkeiten, wie z. B. in Bier, Wein, japanischem Sake, können ebenfalls Spuren von Aldehyden, wie Zimtaldehyd, Furfurol, festgestellt und deren Gehalt als den Geschmack charakterisierend beurteilt werden[19]. Die Qualität der rektifizierten Spiritusarten wird durch die in ihnen enthaltenen Aldehydspuren gut charakterisiert (Fig. 30).

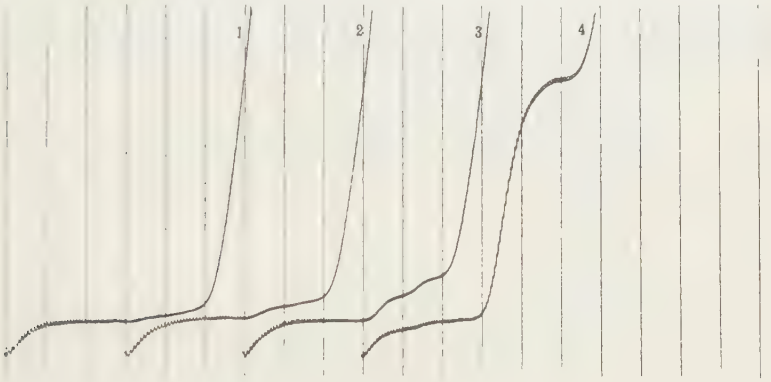


Fig. 30.

Spuren von Acetaldehyd in Destillaten von 10%igen Spiritussorten. 1. feinster, 2. feiner, 3. mittelfeiner, 4. grober rektifizierter Spiritus. Die Wellen geben den Gehalt von Acetaldehyd an.

Die Anwendungen in der Zuckerindustrie beruhen auf einer direkten Bestimmung von Fruktose, die als Ketose deutlich reduziert wird und von oberflächenaktiven Verbindungen, die auch in reinsten Zuckersorten anwesend sind und einer anderen als polarographischen Analyse entgehen[20] (Fig 31). So zeigt sich beim Überhitzen die Anwesenheit gebildeter adsorptiver Stoffe, die die Haltbarkeit der Zuckersorten vermindern. Ähnlich wie bei den Zuckersorten lassen sich auch die verschiedenen Fraktionen der Petroleumindustrie durch ihr Unterdrückungsvermögen auf ein Maximum charakterisieren[21]. Hier gilt, daß je mehr hochmolekulare Verbindungen die Fraktion enthält, desto größer ihr Unterdrückungsvermögen von polarographischen Maxima ist. Der reinste Petroläther, z. B. Hexan „pro Analysi“ (Kahlbaum), sowie reinstes chirurgisches Benzin zeigen auch das kleinste Unterdrückungsvermögen.

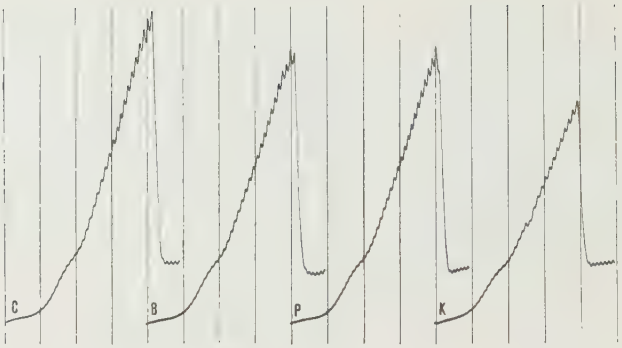


Fig. 31.

5%ige Lösungen von Zuckersorten in K_2SO_4 0,002 n.
C „Cubes", B „Pilé", P Staubzucker, K Kristallzucker.

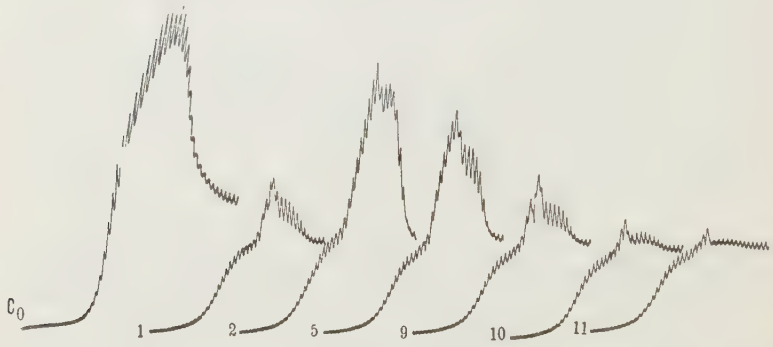


Fig. 32.

5%ige Lösungen von Saccharose in 0,01 n. K_2SO_4.
C_0 reines 0,01 n. K_2SO_4. Zucker erhitzt auf 100° C:
1. 15 Min., 2. 30 Min., 5. 3 Stunden, 9. 8 Stunden, 10. 9 Stunden, 11. 10 Stunden.

Empf. $^1/_{33}$.

(Überhitzter Zucker erzeugt dauernde Unterdrückung des Sauerstoffmaximums.)

Eine weitere Möglichkeit praktischer Anwendung der polarographischen Mikroanalyse bietet sich in der Industrie der Explosivstoffe[23], wo die mit der Zeit sich anhäufenden sehr kleinen Stickstoffoxydmengen (salpetrige Säure) qualitativ und quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt werden können, was für die Stabilitätsbeurteilung der Explosivstoffe sehr wichtig ist (Fig. 33).

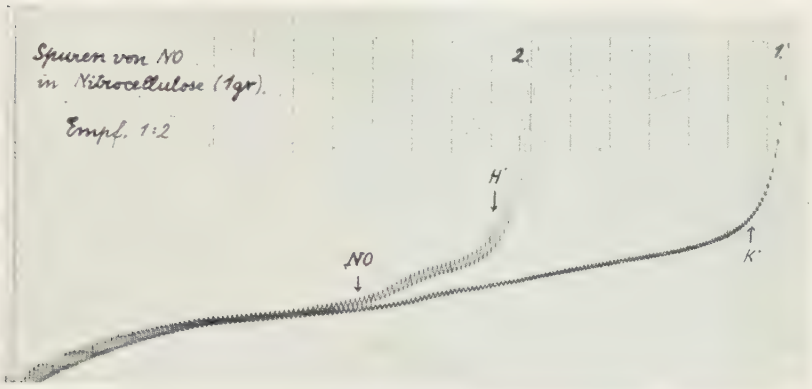


Fig 33.
Bestimmung von freier salpetriger Säure in instabiler Nitrocellulose. Die durch NO bezeichnete Stufe gibt den Gehalt an Nitriten an. Kurve 1: HNO_2 in KOH absorbiert; Kurve 2: NO durch Säurezugabe entstanden.

Da wir uns erst am Anfang des Suchens praktischer Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Methode befinden, indem bisher vornehmlich die Lösung theoretischer Probleme der Elektrochemie angestrebt wurde, ist es nicht ausgeschlossen, daß noch eine Reihe neuer mikroanalytischer Anwendungsmöglichkeiten gefunden werden kann.

Tabelle I.

Substanz	Abscheidungspotential aus molarer Lösung (bezogen auf n. Kalomel Elektrode).	Lage einer 2 cm hohen Stufe (von Konzentration u. Empfindlichkeit unabhängig). In neutraler oder schwach saurer Lösung.
$N(CH_3)_4^{\cdot}$, $N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	— 2,6 V.	—
$Ca^{\cdot\cdot}$	— 2,047	— 2,20
$Li^{\cdot}$	— 2,023	— 2,26
$Mg^{\cdot\cdot}$	— 2,0	—
$Sr^{\cdot\cdot}$	— 1,964	— 2,10
$K^{\cdot}$	— 1,883	— 2,22
$Na^{\cdot}$	— 1,860	— 2,20
$Cs^{\cdot}$	— 1,837	— 2,18

Substanz	Abscheidungspotential aus molarer Lösung (bezogen auf n. Kalomel Elektrode).	Lage einer 2 cm hohen Stufe (von Konzentration und Empfindlichkeit unabhängig). In neutraler oder schwach saurer Lösung.	In 1n. NaOH	In 1n. KCN
$Rb^{\cdot}$	— 1,796	— 2,12		
NH_4	— 1,787	— 2,10		
$NHR_3^{\cdot}$				
$NH_2R_2^{\cdot}$	— 1,8 — 1,9	ca. — 2,1		
$NH_3R^{\cdot}$				
$Ba^{\cdot\cdot}$	— 1,761	— 1,90		
$Ra^{\cdot\cdot}$	— 1,718	— 1,85		
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	— 1,660	— 1,74	—	—
$Cr^{\cdot\cdot}$	(— 1,42)	— 1,59	—	—
$Mn^{\cdot\cdot}$	— 1,326	— 1,50	—	—
$Fe^{\cdot\cdot}$	— 1,114	— 1,27	— 1,53	—
$H^{\cdot}$	— 1,10	— 1,54	(— 2,8)	—
$Co^{\cdot\cdot}$	(— 0,9)	— 1,20	— 1,41	— 1,20
$Ni^{\cdot\cdot}$	(— 0,7)	— 1,06	—	— 1,40
$Zn^{\cdot\cdot}$	— 0,865	— 1,02	— 1,38	—
$In^{\cdot\cdot\cdot}$	— 0,503	— 0,60	— 1,10	—
$Cd^{\cdot\cdot}$	— 0,448	— 0,59	— 0,80	— 1,10
$Sn^{\cdot\cdot}$	— 0,258	— 0,44	— 1,15	—
$Pb^{\cdot\cdot}$	— 0,264	— 0,43	— 0,78	— 0,70
$Tl^{\cdot}$	— 0,151	— 0,43	— 0,43	— 0,43
$As^{\cdot\cdot\cdot}$	(— 0,1)	(— 0,5)	In 10% Seignette-Salzlösung:	
$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	— 0,04	— 0,18		— 1,10
$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	+ 0,09	— 0,0	— 0,32	—
$Cu^{\cdot\cdot}$	+ 0,18	— 0,04	— 0,11	—

Tabelle II.

Reduktionspotentiale anorganischer und organischer Substanzen.

Substanz	Eine 2 cm hohe Stufe entsteht beim Potentiale: aus saurer Lösung (1n. HCL oder H_2SO_4)	aus alkalischer oder neutraler Lösung	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$	— 0,1 v.	— 0,9[24]	(in n. NaOH)
$U^{VI} \rightarrow U^{V}$	— 0,14	—	(in n. NaOH)
$H_2O_2 \rightarrow H_2O$	— 0,7	— 1,1	(in n. NaOH)
SO_2	— 0,31	nicht	

Substanz	aus saurer Lösung (in HCL oder H_2SO_4)	aus alkalischer oder neutraler Lösung	
NO (HNO_2)	— 0,76	nicht	
$Cr''' \rightarrow Cr''$	— 0,78	nicht	
$Co^{III} \rightarrow Co^{II}$	— 0,41	(aus Kobaltaminen)	
WO_3	— 1,0	nicht	
ReO_4'	—	— 1,15	
IO_3'	—	— 1,1	
BrO_3'	—	— 1,6	
NO_3' NO_2'	—	— 1,6	(in 0,1 n . $CaCl_2$)
— S — S — (S_n'')	—	— 1,1	
Brenztraubensäure	— 0,5	ca. — 1,7	
Fumarsäure	— 0,64	— 1,7	in 0,1 n . NH_4Cl
Maleinsäure	— 0,64	— 1,4	in 0,1 n . NH_4Cl
Akonitinsäure	— 0,66	— 1,9	
Zitrakonsäure	0,66	— 1,4	in 0,1 n . NH_4Cl
Mesakonsäure	0,66	— 1,8	in 0,1 n . NH_4Cl
Itakonsäure	nicht	nicht	
Krotonsäure	nicht	nicht	
Sorbinsäure	unlöslich	ca. — 1,8	
Acetylendicarbonsäure	— 0,4	ca. — 1,8 ca. — 1,2	(in 0,01 n . HCl)
Nikotinsäure	— 1,0		
Zimtsäure	— 1.10	— 1,6	
Cystin	— 0,4	— 0,8	
Saccharin	— 1,0	— 1,90	
Fruktose	—	— 1.6	

Tabelle III.

(Von M. Shikata und I. Tachi nach Veröffentlichungen und schriftlicher Mitteilung.)

10^{-4} Mol. der in 0,1 norm. NH_4Cl ($[H^+] = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ norm.) gelösten Substanz zeigt folgendes Reduktionspotential:

	Volt
Chinhydron	— 0,02
Sauerstoff (aus der Luft)	— 0,03
Oxyhaemoglobin	— 0,06
Methylenblau (I)	— 0,11

	Volt
Azobenzol	— 0,18
Dinitrobenzol-o. (I)	— 0,15
„ -p. (I)	— 0,18
„ -m. (I)	— 0,20
Dinitrophenol-2, -4 (I)	— 0,13
„ -2, -6 (I)	— 0,12
„ -2, -5 (I)	— 0,19
Dinitrobenzol-o. (II)	— 0,31
„ -m. (II)	— 0,33
„ -p. (II)	— 0,35
Dinitrophenol-2, -6 (II)	— 0,23
„ -2, -4 (II)	— 0,31
„ -2, -5 (II)	— 0,39
o-Nitrophenol	— 0,32
m-Nitrophenol	— 0,33
Nitrobenzol	— 0,35
p-Nitrophenol	— 0,42
Benzophenon	— 0,89
Nikotinsäure	— 1,02
Benzylidenaceton	— 1,05
Benzoin (II)	— 1,18
p-Hydroxydbenzophenon	— 1,19
Methylenblau (II)	— 1,19
Furfurol	— 1,22
Acetylaceton (enol-Form)	— 1,23
Benzaldehyd	— 1,25
o-Hydroxybenzaldehyd	— 1,25
Methaemoglobin (P-5, 17)	— 1,25
Pyridin	— 1,30
Acetophenon	— 1,32
Krotonaldehyd	—
Haematin	— 1,36
Glycerinaldehyd	— 1,46
Acetaldehyd	— 1,60
Iso-Valerianaldehyd	— 1,60
Propionaldehyd	— 1,60

(I) bedeutet erste und (II) zweite Reduktionsstufe.

10^{-4} mol. Lösung der in 0,01 norm. HCl, 0,1 norm. KCl gelösten Substanz zeigt folgendes Reduktionspotential:

	Volt
Benzil, $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$	— 0,20
Diphenyltriketon, $C_6H_5 . CO . CO . CO . C_6H_5$	— 0,25
Diacetyl, $CH_3 . CO . CO . CH_3$	— 0,40
Dibenzoylmethane, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$	— 0,82
Benzoylaceton, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_3$.	— 0,94
Benzoin $C_6H_5 . CO . CH(OH) . C_6H_5$ . . .	— 0,95
Benzophenon, $C_6H_5 . CO . C_6H_5$	— 1,01
Acetophenon $C_6H_5 . CO . C_6H_5$	— 1,12
Acetoin, $CH_3 . CO . CH(OH) . CH_3$ . . .	— 1,14
Acetylaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$.	— 1,20
Aceton, $CH_3 . CO . CH_3$	— 1,28

Literaturverzeichnis.

[1] J. Heyrovský, Elektrolysis with a Dropping Mercury Cathode. I. Deposition of Alkali and Alkaline Earth Metals. Philos. Magazine, **45**, 303 (1923).

[2] J. Heyrovský, The Processes at the Mercury Dropping Cathode. Part I. The Deposition of Metals. Trans. Farad. Soc., **19**, 692 (1924). Part II. The Hydrogen overpotential. ibid., **19**, 785 (1924).

[3] N. Demassieux et J. Heyrovský, Contribution a l'étude du Chrome trivalent. Journ. Chim. Phys., **26**, 219 (1929).

[4] N. V. Emelianova and J. Heyrovský, Maxima occurring on polarization curves of nickel-salt solutions. Trans. Faraday Soc., **24**, 257 (1928).

[5] J. Heyrovský and R. Šimůnek, Electrolysis with a Mercury Cathode. Part II. Explanation of the Anomalies on the Electro-capillary Curves. Philos. Magazine, **7**, 951 (1929).

[6] B. Rayman, Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XIX. The effect of organic dyes on the maximum due to reduction of oxygen. Collection, **3**, 300 (1931).

[7] J. Rasch, The influence of fatty acids on the maximum of current-voltage curves in the reduction of atmospheric oxygen. Polarographic studies VI. Collection, **1**, 560 (1929).

[8] J. Heyrovský and M. Dillinger, Positive and negative maxima on current-voltage curves Polarographic studies XV. Collection, **2**, 626 (1930).

[9] J. Heyrovský and E. Vascautzanu, Disappearence of adsorption currents at the electrocapillary zero potential. Polarographic studies XXIV. Collection, **3**, 418 (1931).

[10] E. Varasova, An investigation of soap solutions. Polarographic studies XVIII. Collection, **3**, 216 (1931).

[11] J. Heyrovský and S. Berezický, The deposition of radium and other alkaline earth metals at the dropping mercury kathode. Collection, **1**, 19 (1929).

[12] P. Herasymenko und I. Šlendyk, Wasserstoffüberspannung und Adsorption der Ionen. Ztschr. physikal. Chem. A, Bd. **149**, 123 (1930).

[13] K. Suchý, Simultaneous estimation of copper, bismuth lead, and cadmium. Polarographic studies XX. Collection, **3**, 354 (1931).

[14] J. Heyrovský and J. Babička, The effect of albumins. Polarographic studies XIII. Collection, **2**, 370 (1930).

[15] I. Šlendyk, Limiting currents of electrodeposition of metals and of hydrogen. Polarographic studies XXI. Collection, **3**, 385 (1931).

[16] J. Prajzler, Simultaneous estimation in the groups iron, chromium, aluminium, and nickel, cobalt, zinc, manganese. Polarographic studies XXIII. Collection, **3**, 406 (1931).

[17] I. Smoler, The electroreduction of acetaldehyde. Polarographic studies XVI. Collection, **2**, 699 (1930).

[18] J. Heyrovský, I. Smoler, J. Šťastný, Výzkum octů methodou polarografickou se rtuťovou kapkovou kathodou. (Recherches sur les vinaigres par la méthode polarographique avec la cathode a gouttes de mercure.) Věstník čsl. Akademie Zemědělské, **6**, 490 (1930).

[19] Masuzo Shikata and Kenjiro Shoji, Application of the polarographic method. Part III. Application to the microanalysis of reducible substances in fermentation products. Memoirs of the College of Agriculture Kyoto Imperial University. Nr. **4**, November 1927, No. 34—40. 75.

[20] K. Šandera, Investigations on the beginning of the decomposition of saccharose. Polarographic studies XII. Collection, **2**, 363 (1930).

[21] B. Gosman and J. Heyrovský, Analysis of Petroleum and its distillates for reducible substances and adsorbable matter by means of the polarographic method with the dropping mercury cathode. J. Amer. Electrochem. Soc., **27**, IV (1931).

[22] B. Gosman, The reduction of sulphurous acid. Polarographic studies X. Collection, **2**, 185 (1930).

[23] J. Heyrovský and V. Nejedlý, The reduction of nitric oxide and the estimation of nitrites. Polarographic studies XVII. Collection, **3**, 126 (1931).

[24] B. Schracer, The amphoterity of ferrous hydroxide. Polarographic studies I. Collection, **1**, 276 (1929).

Zur kolorimetrischen Bestimmung kleinster Magnesiummengen in reinen Magnesiumsalzlösungen und bei Gegenwart von Calcium.

Von

Josef Tischer.

Aus dem Laboratorium für Pflanzenernährung der landwirtschaftlichen Abteilung der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.

(Eingelangt am 15. März 1932.)

I. Teil.

Mikrobestimmung in reinen Magnesiumsalzlösungen.

Sehr brauchbare Methoden zur Mikrobestimmung des Magnesiums beruhen auf der kolorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure im $MgNH_4PO_4$-Niederschlag[1]. Zu diesem Behufe wird die Phosphorsäure des in Lösung gebrachten Niederschlages an Molybdänsäure komplex gebunden und die Phosphormolybdänsäure zu einer blauen Lösung reduziert. Die dabei verwendeten Reduktionsmittel sind verschiedener Art[2].

Bei unseren Untersuchungen, die sich auf den Bereich von 1 bis 5000 γ Mg in 1 ccm erstreckten, bestimmten wir die Phosphorsäure nach der bewährten, von F. W. Parker und J. F. Fudge[3] angegebenen Modifikation, die sich zur Reduktion der Phosphormolybdänsäure des von E. G. Denigès[4] eingeführten Zinnchlorürs bedient. Hierzu werden folgende Reagenzien benötigt:

[1] Vergl. Sammelreferat K. Heller u. Z. Stary, Mikrochemie, **IX**, 464 (1931).

[2] Vergl. Sammelreferat R. Strebinger, Mikrochemie, **VII**, 125 (1929).

[3] Soil Science, **24**, Nr. 2, 109 (1927). — Refer. in Ber. Biol., **6**, 717 (1928).

[4] Compt. Rend. de l'ac. de Sci., **171**, 802 (1920). — Referiert in Ber. Physiol., **6**, 13 (1921), und in Exp. Stat. Rec., **44**, 611 (1921).

1. Schwefelsaure Ammoniummolybdatlösung: 100 ccm einer 10proz. Ammoniummolybdatlösung werden mit 300 ccm einer 50volumproz. arsenfreien Schwefelsäure vermischt. Diese Lösung ist in einer dunklen Flasche aufzubewahren.

2. Eine frisch bereitete Stannochloridlösung, die 1% zweiwertiges Zinn enthält; 0,25 g Zinnpulver werden nach Zusatz von 3 Tropfen einer 4proz. Kupfersulfatlösung in 5 ccm arsenfreier Chlorwasserstoffsäure in der Wärme gelöst, auf 25 ccm aufgefüllt und eventuell filtriert. Dieses Reduktionsmittel ist täglich frisch zu bereiten.

Parker und Fudge setzen der 50-ccm-Probe, die nicht mehr als 50 γ PO_4 enthalten soll, 1 ccm von Lösung I und 3 Tropfen der Lösung II zu, wir geben mit gleich gutem Erfolge dieselben Reagenzienzusätze zu 100 ccm mit höchstens 100 γ PO_4.

Für die Magnesiumbestimmung empfiehlt es sich, als Vergleichslösung eine solche zu wählen, von der 1 ccm $3{,}908 \cdot 10^{-6}$ g PO_4, entsprechend 1 γMg, enthält. Diese Vergleichslösung gewinnt man durch Auflösen von 0,2239$_4$ g reinsten KH_2PO_4 (ohne Kristallwasser) zu 1 l und Verdünnung von 25 ccm dieser Lösung auf 1000 ccm (Lösung A). Für sehr geringe Mg-Mengen wird man diese Lösung auf das 10fache verdünnen (Lösung B).

Durch obige Zusätze werden die zum Kolorimetrieren verwendeten Lösungen ungefähr 0,145 n. Diese Acidität soll nicht wesentlich überschritten werden. Bei Einhaltung des im folgenden geschilderten Analysenganges werden etwa 10 Tropfen 1 n-HCl zur Lösung des $MgNH_4PO_4$ verwendet, die auf 250 oder mehr ccm aufgefüllt werden. Die dadurch gegenüber der Standardlösung bewirkte Ansäuerung ist für die Reduktion bedeutungslos. Bei Mg-Mengen von 0,05 bis 5 mg Mg stören selbst 10 Tropfen konzentrierte HCl nicht, weil die Lösungen entsprechend verdünnt werden.

Durchführung des kolorimetrischen Vergleiches.

In je ein 100-ccm-Kölbchen läßt man mittels einer Pipette einen aliquoten Teil der zu untersuchenden $MgNH_4PO_4$-Lösungen und in zwei weitere Kölbchen, von denen man eines an den Anfang, das andere an das Ende der zu untersuchenden Reihe stellt, soviel Kubikzentimeter der Phosphatvergleichslösung A oder B ein, daß sie möglichst der zu erwartenden Mg-Menge nahekommen, verdünnt mit Wasser auf 85 ccm, läßt aus einer kalibrierten 1-ccm-Pipette je 1 ccm der schwefelsauren Ammoniummolybdatlösung zufließen, schwenkt um, versetzt in rascher Aufeinanderfolge

jedes Kölbchen mit 3 Tropfen $SnCl_2$-Lösung und schwenkt jedes einzelne Kölbchen sofort nach Zugabe des Reduktionsmittels um; dann füllt man bis zur Marke auf und schüttelt durch. Mit dem Kolorimetrieren warten wir etwa 10 Minuten zu, um sicher zu sein, daß die in den ersten Minuten sich vertiefende Blaufärbung ihr Maximum überschritten hat; darauf werden zunächst die beiden Standardlösungen kolorimetrisch verglichen, die völlige Übereinstimmung zeigen sollen, und dann die Kölbchenserie durchkolorimetriert. Wenn man keinen Anhaltspunkt über den ungefähren Mg-Gehalt der Lösungen hat, so kann man sich durch einen Tastversuch orientieren, bezw. die erste Serie als solchen betrachten, denn die Farbtiefen der zu vergleichenden Lösungen sollen einander möglichst angeglichen werden. Bewegen sich die Farbtiefen der zu vergleichenden Lösungen innerhalb des Verhältnisses von 1 : 2, kann man auch den richtigen Wert ermitteln, wenn man zwischen Reduktion und kolorimetrischem Vergleich etwa 30 Minuten verstreichen läßt. Die blauen Lösungen müssen sorgfältig vor direkter Sonne geschützt werden, weil sie lichtempfindlich sind; das Kolorimetrieren erfolgt zweckmäßigerweise im verdunkelten Zimmer.

Dazu ist folgendes zu bemerken: Auf die Gleichzeitigkeit der Reduktion der Lösungen ist besonderes Gewicht zu legen; ein auch nur 5 Minuten betragender Zeitunterschied in der Reduktion des Phosphor-Molybdän-Komplexes ergibt bei gleichem Phosphorsäuregehalt Ungleichheiten in der Farbstärke, die zu Fehlern bei der P-(Mg) Bestimmung führen. Dies hängt mit einer gewissen Unbeständigkeit der blauen Färbung zusammen. Während PARKER und FUDGE (l. c.) angeben, daß nach 5 Minuten die Färbung durch 1 Stunde konstant bleibt, konnte bei den vorliegenden Versuchen ein langsames Ausblassen der blauen Färbung festgestellt werden. Es tritt auch dann ein, wenn man die Konzentration an Reagenzien so wählt, wie es die genannten Autoren vorschreiben. Eher wäre bei der von uns gewählten stärkeren Verdünnung des Reduktionsmittels eine größere Beständigkeit der Färbung zu erwarten[5]. Über die Färbungsunterschiede reduzierter, mit Sulfatmolybdänreagens versetzter KH_2PO_4-Lösungen gleicher Konzentration, aber verschiedenen Alters bringt Tabelle 1 Belege.

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß die ältere Lösung infolge Ausblassens schwächer gefärbt ist als die jüngere, doch nähern sich die beiden Farbtöne mit der Zeit wieder an. Zwischen gleichzeitig reduzierten Lösungen bestehen hingegen keine Unterschiede in der Farbintensität. Das zweite, von uns an das Ende der

[5] Vergl. SCH. R. ZINZADZE, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung, A 16, 129 (1930).

Tabelle 1.

Alter der reduzierten Lösungen in Minuten		Kolorimeter-ablesung	Farbunterschied in Prozenten von B
A	B	B : A	
7	7	50 : 50	0,0
14	14	50 : 50	0,0
23	7	50 : 46	8,7
27	11	50 : 47,6	5,0
29	13	50 : 48	4,2
47	31	50 : 50	0,0
48	5	50 : 44	13,6
58	15	50 : 48	4,2
64	21	50 : 48	4,2

Reihe gestellte Standardkölbchen dient eben der Kontrolle, daß während des Zugebens des Reduktionsmittels kein Färbungsunterschied sich entwickelt hat.

Ebenso wichtig ist das sofortige Umschwenken der Kölbchen nach Zusatz des $SnCl_2$, wie auch K. PFEILSTICKER[6] festgestellt hat. Um ein wirksames Umschwenken zu ermöglichen, werden die 100-ccm-Kölbchen nur auf etwa 85 ccm aufgefüllt.

Auf Grund zahlreicher Versuche geben wir für die Magnesiumbestimmung selbst folgende Arbeitsvorschrift: 1 ccm der neutralen oder schwach sauren Magnesiumsalzlösung, das 1 bis 5000 γ Mg enthalten kann, wird mittels einer Präzisionspipette in ein mit Chromschwefelsäure gründlich gereinigtes Proberöhrchen eingebracht, dazu 3 Tropfen einer 2 n-Ammoniumchloridlösung und 1 ccm 2 n-Ammoniumnatriumphosphatlösung in der Kälte zugegeben. Nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleïnlösung wird mit 10proz. Ammoniak tropfenweise neutralisiert und vom Eintritt der Rosafärbung an werden etwa 10 bis 15 weitere Tropfen hinzugefügt. Um den Niederschlag kristallin und gut filtrierbar zu erhalten, ist es zweckmäßig, Mg-Fällungen unter 50 γ in 1 ccm über Nacht, bei besonders starken Verdünnungen von etwa 5 γ Mg in 1 ccm zirka 24 Stunden stehen zu lassen (vergl. weiter unten die Untersuchungen über die Fällungsgeschwindigkeit!). Bei Mg-Konzentrationen über 50 γ in 1 ccm kann man nach Fällung mit NH_4NaHPO_4 schon nach 1 Stunde filtrieren. Man sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Mikroporzellanfiltertiegel aus

[6] Ztschr. analyt. Chem., 82, 276 (1930).

Berliner Porzellan (Größe A2 bis B2) oder auf einem Jenaer Glasfilter (63 aG4 bis 10 G4) in der bereits für die Mikrobestimmung des Kaliums beschriebenen Weise[7] und wäscht sowohl das Fällungsröhrchen als auch den Niederschlag wiederholt mit 3proz. Ammoniak aus. Um den im Fällungsröhrchen allenfalls zurückgebliebenen Rest des Niederschlages nicht zu verlieren, füllt man in das Röhrchen einige Kubikzentimeter mit 2 bis 3 Tropfen 1 n-HCl schwach angesäuertes Wasser, erwärmt und stellt sie zwecks späterer Vereinigung mit der Hauptmenge beiseite. Den Niederschlag im Filtertiegel wäscht man mit 96proz. Alkohol nach. Sollte der letzte Waschalkohol, den man zweckmäßig in einem an das Tulpenansatzrohr befestigten Proberöhrchen auffängt, nach 2- bis 3facher Verdünnung mit Wasser auf Zusatz von Sulfatmolybdänreagens und $SnCl_2$ noch eine Blaufärbung ergeben, wird die Waschung bis zur Phosphorsäurefreiheit fortgesetzt. Sodann wird der Filtertiegel äußerlich mit destilliertem Wasser abgespült und in ein möglichst kleines Becherglas gebracht. Die im Fällungsgläschen beiseite gestellte Flüssigkeit wird nun in das Becherglas übergespült und das Fällungsröhrchen quantitativ ausgewaschen. Zur vollständigen Lösung des Niederschlages erwärmt man am Wasserbad unter eventuellem Zusatz von weiteren 2 Tropfen 1 n-HCl. Die Lösung wird hierauf durch einen Trichter in einen Präzisionsmeßkolben entsprechender Größe quantitativ übergespült. Um das im Filter noch zurückgebliebene $MgNH_4PO_4$ zu gewinnen, wiederholt man die Auslaugung mit schwach angesäuertem Wasser in der Wärme. Nach Vereinigung mit der Hauptmenge füllt man den Kolben bis zur Marke auf. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird nach Verdünnung in einem 100-ccm-Kölbchen für den kolorimetrischen Vergleich verwendet. Verglichen wird mit soviel Kubikzentimeter der Standardlösungen A oder B, als einem PO_4-Gehalt von 1 bis 25 γ Mg entsprechen und sich im Gehalt der Vergleichslösung möglichst anpassen.

Bemerkungen hierzu: Die vollständige Ausfällung des Magnesiums in hochverdünnten Lösungen wird bei Anwendung von Ammoniumnatriumphosphat als Fällungsmittel rascher erreicht als bei Zusatz von Dinatriumphosphat, wie die weiter unten angeführten Untersuchungen über die Fällungsgeschwindigkeit dartun.

[7] Vergl. J. Tischer, Biochem. Ztschr., 238, 148 (1931).

Unserer Meinung nach verdient die Anwendung der oben genannten Filtertiegel den Vorzug vor dem Zentrifugieren oder den sonst üblichen mit Asbest gefüllten Goochtiegeln (vergl. HELLER-STARY l. cit.).

Die Berliner Porzellanfiltertiegel lassen das destillierte Wasser anfangs rasch, später immer langsamer durchlaufen, eine Erfahrung, die mit den Beobachtungen von A. SIMON und W. NETH[8] sowie von V. NJEGOVAN und V. MARJANOVIC[9] in Einklang steht. Vor jeder Filtration wurde durch die Filtertiegel zunächst etwa zweimal 3proz. Ammoniak durchlaufen gelassen und dabei auch die Durchlaufgeschwindigkeit kontrolliert. Wird ein Tiegel infolge langen Gebrauches sehr schwer durchlässig, kann durch Abkratzen der Bodeninnenseite die Durchlaufgeschwindigkeit wieder erhöht werden.

Der Waschalkohol muß vor der Prüfung auf Phosphorsäure mit der 2- bis 3fachen Menge Wasser verdünnt werden, da hochprozentiger Äthylalkohol allein schon auf Zusatz der Reagenzien eine Blaufärbung gibt. Das gleiche gilt von freiem Ammoniak. Enthält die Waschflüssigkeit Ammoniak in einer Menge, die von der freien Schwefelsäure des Sulfatmolybdänreagens nicht zur Gänze neutralisiert wird, tritt gleichfalls die Blaufärbung ein, die jedoch nicht auf P_2O_5-Gegenwart beruht. Abb. 1 und 2 veranschaulichen die Abhängigkeit dieser Blaufärbung von der Konzentration. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß auch die höheren Alkohole (Methanol nicht) sowie verschiedene andere organische Stoffe, Aceton (Abb. 1), Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Glyzerinaldehyd, Benzaldehyd, weiters organische Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure), solche

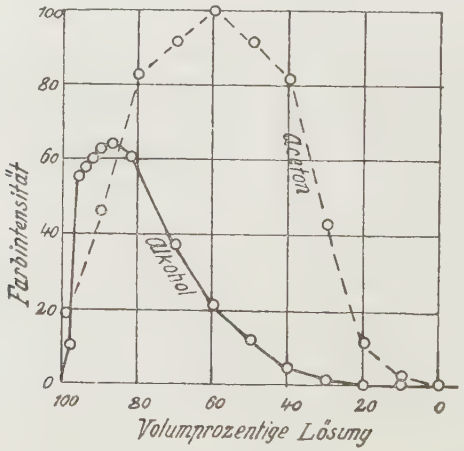


Abb. 1.

Abhängigkeit der durch Äthylalkohol und Aceton hervorgerufenen Blaufärbungen von der Konzentration, ausgeführt mit je 40 ccm Lösung.

[8] Ztschr. anorgan. Chem., **168**, 221 (1927).

[9] Ztschr. analyt. Chem., **82**, 154 (1930).

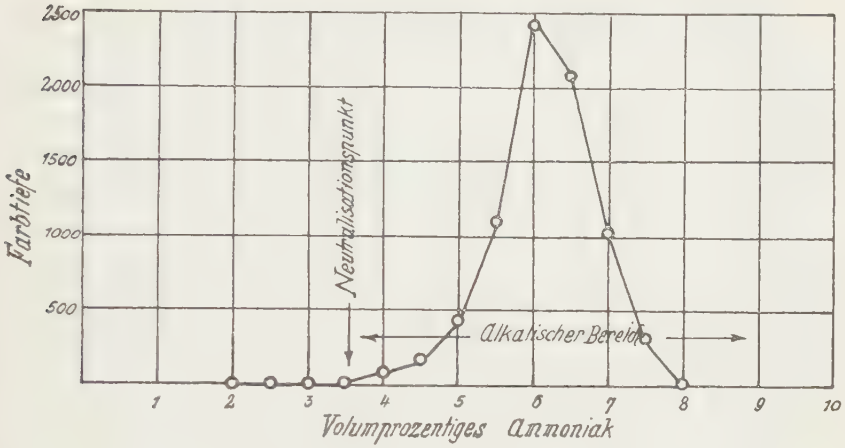


Abb. 2.

Abhängigkeit der durch 2- bis 8volumproz. Ammoniaklösung hervorgerufenen Blaufärbungen von der Konzentration, ausgeführt mit je 15 ccm Lösung.

auf der Reduktion der Molybdänsäure beruhende Blaufärbungen geben, hingegen verhindern Zitronensäure[10] und Weinsäure die Blaufärbung.

Wichtig ist die Einhaltung der aus der Arbeitsvorschrift ersichtlichen Reihenfolge der Zusätze von NH_4Cl, NH_4NaHPO_4 und NH_4OH besonders bei der Bestimmung größerer Mg-Mengen von 1 bis 5 mg in 1 ccm. Auf die Störungen, die sich infolge einer anderen Reihung dieser Zusätze bei der Fällung des Mg in der Kälte ergeben, hat H. Neubauer[11] für die gravimetrische Makrobestimmung hingewiesen.

Die Größe des für die Auffüllung der $MgNH_4PO_4$-Lösung zu verwendenden Meßkolbens richtet sich nach der vorhandenen Niederschlagsmenge. Für die Lösungen ganz geringer Magnesiumniederschläge bis zu etwa 5 γ Mg benutzt man zweckmäßig ein 25-ccm-Kölbchen, das nicht ganz aufgefüllt wird, um im selben Gefäß die Reduktion der Phosphormolybdänsäure vornehmen zu können. Für diese äußerst geringen Mengen verwendet man zur Lösung des Niederschlages 0,1 n HCl und zur Reduktion des Phosphor-Molybdän Komplexes ein Viertel der verdünnten Reagenzien, weil bei diesen geringen Mengen ein Überschuß an Säure schon stören würde. Bei Mengen von 5 bis 25 γ Mg nimmt man die Reduktion der Lösung in einem nicht ganz aufgefüllten 100-ccm-Kölbchen vor, bei größeren Mg-Mengen verwendet man zur Auffüllung 250-ccm-, 500- bis 1000-ccm-Kolben.

[10] A. Němec, J. Laník und A. Kopp, Ztschr. f. Pflanzenernährung und Düngung, A 18, 315 (1930).

[11] Ztschr. angew. Chem., 1896, 439. — Refer. in Chem. Zentralblatt, 1896, II, 449.

Die in Tabelle 2 vereinigten Beleganalysen erläutern, auf wieviel Kubikzentimeter die salzsaure $MgNH_4PO_4$-Lösung zweckmäßig aufgefüllt und wieviel von der Standardlösung zum kolorimetrischen Vergleich verwendet wird. Die angeführten Fällungszeiten sind meistens überschritten, in der Arbeitsvorschrift wurde das Notwendige über die Fällungsdauer bereits gesagt. Die Fällungsdauer spielt lediglich bei sehr kleinen Mg-Konzentrationen eine Rolle und in diesem Gebiete zeigte sich auch, daß durch Verwendung von NH_4NaHPO_4 die Fällungsdauer gegenüber Na_2HPO_4 abgekürzt wird. Schon F. Mohr[12] hat festgestellt, daß in sehr verdünnten Magnesiumsalzlösungen durch Na_2HPO_4 keine Fällung mehr eintritt, während NH_4NaHPO_4 noch immer eine vollständige Fällung bewirkt. Doch wird die Fällung des Magnesiums aus sehr verdünnten Lösungen mit Na_2HPO_4 ebenfalls vollständig, wenn auch in wesentlich längerer Zeit. (S. Abb. 3.)

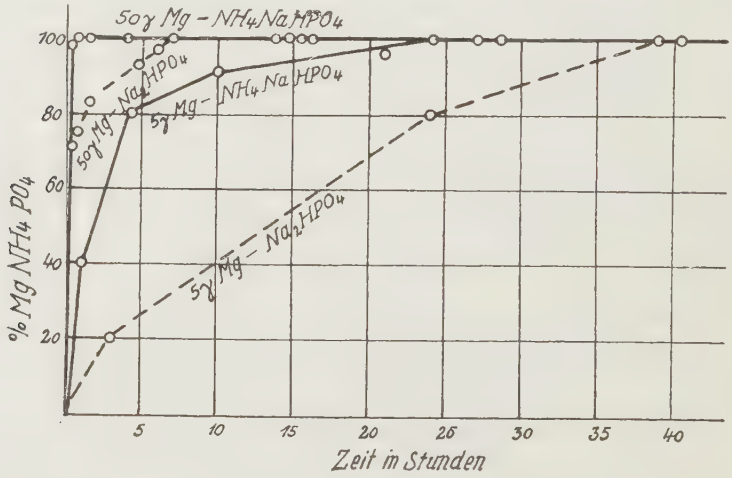


Abb. 3.

Verlauf der Fällung von 5 und 50 γ Mg in 1 ccm mit 1 ccm 2 n-NH_4NaHPO_4, bezw. 1 ccm 2 n-Na_2HPO_4 bei 12° C.

Aus Abb. 3 ist weiters zu ersehen, daß die Fällungsgeschwindigkeit bei sehr starken Verdünnungen auch wesentlich von der Kon-

[12] Ztschr. analyt. Chem., **12**, 36 (1873).

Tabelle 2.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm $MgSO_4$-Lösung enthaltend γ Mg	ccm 2n-NH_4Cl	ccm Fällungsmittel: I = 2n-Na_2HPO_4 II = 2n-NH_4NaHPO_4		Fällungsdauer in Stunden	Die salzsaure Lösung des $MgNH_4PO_4$ wurde aufgefüllt auf	ccm Standardlösung zum kolorimetrischen Vergleich		γ Mg gefunden	Analysenfehler in % der untersuchten Menge
1	0,5	0,1	0,2	II	24	25	5	B	0,489	— 2,2
2	1	—	0,3	II	50	25	10	B	1,0	0,0
3	5	—	1	I	60	110	5	A	5,0	0,0
4	5	1	1	I	66	110	5	A	5,05	1,0
5	5	1	1	I	66	100	25	B	5,0	0,0
6	5	0,1	1	II	24	100	5	A	4,99	— 0,2
7	5	0,1	1	I	39	100	50	B	4,99	— 0,2
8	5	0,1	1	I	40	100	5	A	5,02	0,3
9	5	0,1	1	II	31	100	50	B	5,02	0,3
10	25	1	1	I	64	250	50	B	25,5	2,0
11	25	1	1	I	64	250	5	A	25,1	0,5
12	50	0,1	1	I	18	250	15	A	50,0	0,0
13	50	0,1	1	II	15	250	15	A	49,7	— 0,6
14	50	0,1	1	I	15	250	15	A	50,0	0,0
15	50	0,1	1	II	4	250	15	A	50,0	0,0
16	50	0,1	1	II	4	250	15	A	49,9	0,2
17	125	1	1	I	17	250	25	A	125,7	0,5
18	125	1	1	I	48	250	25	A	125,0	0,0
19	125	0,1	1	I	¼	250	15	A	126,0	0,8
20	125	0,1	1	I	½	250	15	A	123,5	— 1,2
21	125	0,1	1	I	1	250	15	A	125,0	0,0
22	125	0,1	1	I	¼	250	15	A	125,0	0,0
23	125	0,1	1	II	¼	250	15	A	125,0	0,0
24	125	0,1	1	II	14	250	15	A	125,0	0,0
25	250	1	1	I	16	500	25	A	251,3	0,5
26	250	1	1	I	16	500	25	A	252,5	1,0
27	365	0,1	1	I	14	250	20	A	364,5	— 0,14
28	365	0,1	1	II	14	250	20	A	365,0	0,0
29	500	1	1	I	14	500	25	A	497,5	— 0,5
30	500	1	1	I	14	500	25	A	490,2	— 2,0
31	500	—	1	I	12	1000	12,5	A	500,0	0,0
32	1000	—	1	I	14	1000	20	A	998,0	— 0,2
33	2000	—	2	I	24	1000	20	A	2010,0	0,5
34	2000	—	2	I	26	1000	20	A	2000,0	0,0
35	3000	—	5	I	24	1000	20	A	3000,0	0,0
36	5000	—	5	I	24	1000	20	A	5000,0	0,0

zentration der Mg-Ionen abhängt. 125 γ Mg geben nach 15 Minuten schon den vollständigen Wert, auch wenn mit 2 n-Na_2HPO_4 gefällt wird (Tabelle 3).

Über die weitere Abhängigkeit der Fällungsgeschwindigkeit von der Phosphatkonzentration berichten auch die in Tabelle 3 ausgewiesenen Analysen.

Tabelle 3.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm $MgSO_4$-Lösung, enthaltend γ Mg	Fällungsmittel 1 ccm	Fällungsdauer	γ Mg gefunden	In Prozenten der untersuchten Menge wurden gefällt
1	50	NH_4NaHPO_4 — ges. Lsg.	15 Minuten	40,82	81,6
2	50	NH_4NaHPO_4 — ges. Lsg.	30 Minuten	49,6	99,2
3	50	NH_4NaHPO_4 — ges. Lsg.	1 Stunde	50,2	100,4
4	50	1n-NH_4NaHPO_4	15 Minuten	38,04	76,1
5	50	1n-NH_4NaHPO_4	37 Minuten	45,25	90,5
6	50	1n-NH_4NaHPO_4	2 Stunden	50,0	100,0
7	125	2n-Na_2HPO_4	15 Minuten	125,0	100,0

II. Teil.

Mikrobestimmung des Magnesiums bei Gegenwart von Calcium.

Die unmittelbare Ausfällung des Magnesiums mit NH_4NaHPO_4 würde in Gegenwart von Ionen, die mit Phosphorsäure unlösliche Salze bilden, zu hohe Resultate liefern. Aus diesem Grunde pflegt man das Calcium vor der Magnesiumfällung durch Abscheidung mit Ammoniumoxalat zu entfernen. Um die damit verbundene Arbeit zu ersparen, fällten O. Schreiner und W. Ferris[13] Magnesium in Gegenwart von Calciumoxalat und bestimmten im abfiltrierten Niederschlagsgemenge die Phosphorsäure (Mg). Unsere Versuche, dieses Makroverfahren auf die Mikrobestimmung anzuwenden, führten nur in ganz vereinzelten Fällen zu brauchbaren Resultaten, in der Regel aber zu Ergebnissen, die im Durchschnitt um 5% zu hoch waren (vergl. hierzu Neubauer loc. cit.).

[13] Journ. Amer. chem. Soc., **26**, 961. — Refer. in Chem. Zentralblatt, 1904. II, 1009.

Die bei der Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln seit Fresenius, Neubauer und Luck[14] viel verwendete Zitratmethode, deren Grundlage wohl die Arbeiten von Spiller[15], bezw. R. Warington[16] waren, brachte uns auf den Gedanken, durch Zusatz von Ammoniumzitrat (mit NH_4OH bis zur Phenolphthaleïnrotfärbung neutralisierte Zitronensäure) vor der Ausfällung des Magnesiums die störenden Ionen komplex zu binden. Vorläufig wurde nur die Anwesenheit von Calciumsalzen berücksichtigt, doch ist anzunehmen, daß auch die Entfernung von Eisen, Aluminium (Fresenius[17], F. Hahn[18]) und anderen Ionen auf ähnliche Weise umgangen werden kann. Vorweggenommen sei, daß bei Einhaltung gewisser Mengenverhältnisse die Störung durch vorhandenes Calcium vollständig ausgeschaltet werden kann.

Aus vergleichenden Versuchen mit aconitsaurem- und tricarballylsaurem Ammonium schloß A. Quartaroli[19], daß die komplexe Bindung des Ca an das Hydroxyl des Zitronensäuremoleküls erfolgt in Übereinstimmung mit der Feststellung A. Rindells[20], daß dabei Ca-haltige Zitrationen entstehen. Darum machten wir auch noch Versuche mit Zusatz anderer hydroxylhaltiger Verbindungen, wie Weinsäure, Traubenzucker, Glycerin u. a., doch boten diese vor der Zitronensäure keinerlei Vorteile.

Der Zusatz von Zitronensäure vor der Ausfällung des Magnesiums ist eigentlich nicht neu. Der uns nur im Referat zugänglichen Arbeit von A. Tereschtschenko und M. Nekritsch[21] ist zu entnehmen, daß bei Gegenwart von Zitronensäure in Abwesenheit anderer Kationen stets zu wenig und in Gegenwart von Calcium zu viel Magnesium gefunden wurde. In anderer Absicht setzten F. Hahn, K. Vieweg und H. Meyer[22] Magnesiumsalzlösungen Zitronensäure zu. Sie bezweckten und erreichten so eine Verringerung der [$Mg^{\cdot\cdot}$]-Konzentration und damit eine langsamere Ausscheidung reiner Kristalle von $MgNH_4PO_4$, wie sie bei der gewöhnlichen Fällung des Magnesiums in hohen Konzentrationen nicht erzielt werden können.

---

[14] Ztschr. analyt. Chem., **10**, 133 (1871).

[15] Chem. Soc. Quart. Journ., **10**, 110 (1857).

[16] Journ. of the chem. Soc. 2. ser. Vol., **1**, 304. — Refer. in Chem. Zentralblatt, 1864, 19.

[17] Fresenius, Quantitative Analyse, **I**, 562, Braunschweig, 1910.

[18] Ber., **57**, II, 1854 (1924).

[19] Stz. sperim. agrar. ital., **43**, 545 (1910). — Refer. in Chem. Zentralblatt, 1911, I, 6.

[20] Ztschr. physikal. Chem., **70**, 452 (1910).

[21] Journ. Chimique de l'Ukraine, **2**, 163. — Refer. in Chem. Zentralblatt, 1926, II, 2464.

[22] Ber., **60**, I, 971 (1927).

Für unser Vorhaben, die geschilderte Mikrobestimmung auch bei Gegenwart von Calcium durchzuführen, war es zunächst notwendig, die Abhängigkeit der Magnesiumfällung allein von der Ammonzitratkonzentration näher zu untersuchen, weil die für die späteren Calciumversuche erforderlichen hohen Zusätze an Ammoniumzitrat das Ausfallen des $MgNH_4PO_4$ sehr verzögern.

Die Geschwindigkeit der Magnesiumfällung bei Gegenwart von Ammoniumzitrat ist außer von dessen Konzentration auch von der Temperatur, der Konzentration der Magnesium- und der Phosphat-Ionen, daher auch vom verwendeten Flüssigkeitsvolumen abhängig. Im folgenden wird die Abhängigkeit von diesen Faktoren näher untersucht.

A. Der Einfluß der bei der Fällung eingehaltenen Temperatur wurde nicht ausführlich untersucht. Es wurde lediglich auf Grund einiger Versuche festgestellt, daß die Fällung des Magnesiums bei 20° C viel langsamer von statten geht als bei 12° C. Die vorliegenden Untersuchungen wurden sämtlich bei 12° C ausgeführt, weil diese Temperatur durch Einstellen der Reaktionsgefäße in fließendes Wasser leicht einzuhalten war.

B. Abhängigkeit der Fällungsdauer von der Konzentration des zugesetzten Ammoniumzitrates: Die hier einschlägigen Ergebnisse sind in den Abb. 4 und 5 und in der Tabelle 4 zusammengefaßt. In allen Fällen wurde mit 0,5 ccm 2 n-NH_4NaHPO_4 gefällt.

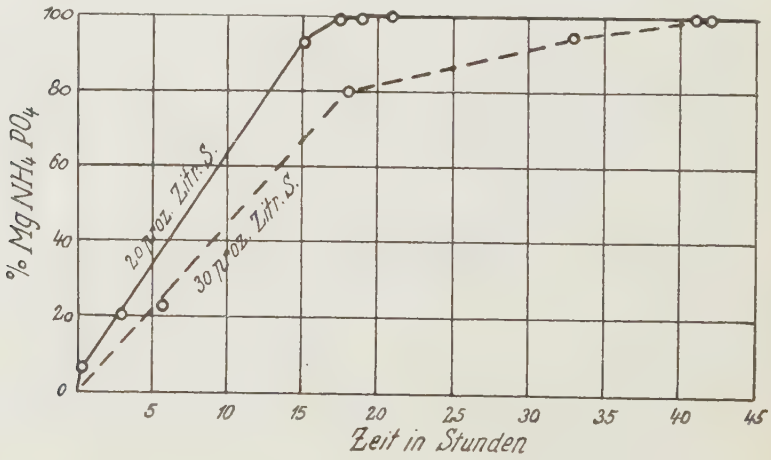


Abb. 4.

Verlauf der Fällung von 100 γ Mg bei Zusatz von 1 ccm 20-, bezw. 30proz. mit Ammoniak neutralisierter Zitronensäure.

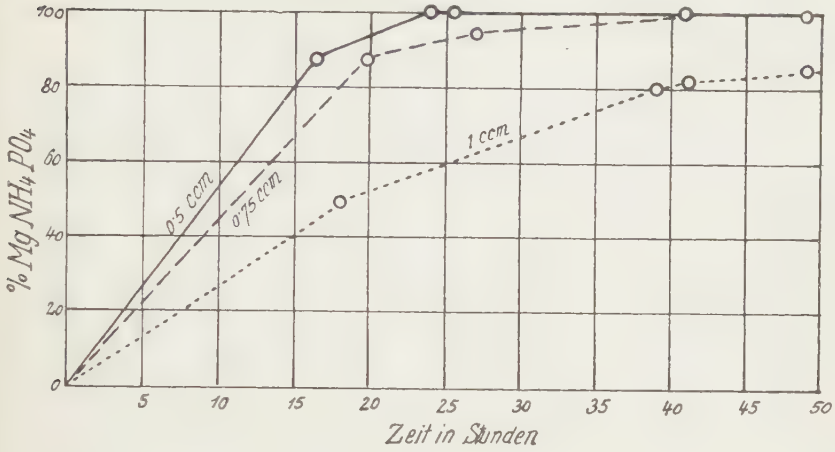


Abb. 5.

Verlauf der Fällung von 50 γ Mg bei verschiedenen Zusätzen von 20proz. mit Ammoniak neutralisierter Zitronensäure.

Tabelle 4.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm $MgSO_4$-Lösung, enthaltend γ Mg	ccm 20proz. mit Ammoniak neutralisierte Zitronensäure	Fällungsdauer in Stunden	γ Mg gefunden	In Prozenten der untersuchten Menge wurden gefällt
1	10	0,1	18	9,2	92,0
2	10	0,1	23	10,0	100,0
3	10	0,1	39	10,0	100,0
4	10	0,2	15	5,0	50,0
5	10	0,2	24	6,5	65,0
6	10	0,2	47	10,0	100,0
7	10	0,25	17	5,25	52,8
8	10	0,25	40	7,1	71,0
9	10	0,25	88	8,4	84,0
10	25	0,25	18	25,0	100,0
11	25	0,25	23	25,0	100,0
12	25	0,25	24	24,7	98,8
13	25	0,4	24	12,96	51,8
14	25	0,4	48	25,0	100,0
15	25	0,5	17	8,2	32,8
16	25	0,5	88	22,2	88,8

Mit der Menge des zugesetzten Ammoniumzitrates nimmt die Fällungsdauer zu. Bei kleinen Mg-Konzentrationen kann dadurch die Fällung so verlangsamt werden, daß man erst nach einigen Tagen die vollständige Fällung erreicht.

C. Die Abhängigkeit der Fällungsdauer von der Konzentration der Mg-Ionen: Je geringer die Konzentration der Mg-Ionen ist, desto mehr wird ihre vollständige Ausfällung bei Gegenwart der gleichen Menge Ammoniumzitrat verzögert (Tabelle 5). Zur Fällung wurden 0,5 ccm 2 n-NH_4NaHPO_4 verwendet.

Tabelle 5.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm $MgSO_4$-Lösung, enthaltend γ Mg	ccm 20proz. mit Ammoniak neutralisierte Zitronensäure	Fällungsdauer in Stunden	γ Mg gefunden	In Prozenten der untersuchten Menge wurden gefällt
1	100	0,5	1/3	6,0	6,0
2	100	0,5	3¼	20,0	20,0
3	100	0,5	15¼	92,82	92,8
4	100	0,5	17½	98,82	98,8
5	100	0,5	19	98,82	98,8
6	100	0,5	20¾	99,8	99,8
7	100	0,5	21½	100,0	100,0
8	50	0,5	16½	43,4	86,8
9	50	0,5	23½	50,0	100,0
10	50	0,5	25	50,1	100,2
11	25	0,5	17	8,2	32,8
12	25	0,5	88	22,2	88,8
13	10	0,25	17	5,25	52,8
14	10	0,25	40¼	7,1	71,0
15	10	0,25	88½	8,4	84,0

D. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Fällungsdauer von der Konzentration des Fällungsmittels: Abb. 6 zeigt, daß die Erhöhung des NH_4NaHPO_4-Zusatzes die Geschwindigkeit der Fällung steigert. Doch vermag eine Erhöhung des Zusatzes über 0,5 ccm 2 n-NH_4NaHPO_4 die Fällungsgeschwindigkeit von 100 γ Mg in Gegenwart von 1 ccm 20proz. mit Ammoniak neutralisierter Zitronensäure nicht mehr zu beschleunigen. Hingegen hat bei 50 γ Mg in 1 ccm in Gegenwart von 0,5 ccm 20proz. mit Ammoniak neutralisierter Zitronensäure eine weitere Erhöhung der Konzentration des Fällungsmittels auf 1 ccm 2 n- und 1 ccm gesättigte NH_4NaHPO_4-Lösung noch einen Anstieg der Fällungsgeschwindigkeit zur Folge, so daß schon nach 20, bezw. 15 Stunden die Fällung vollständig ist. (Siehe ausgezogene Kurve der Abb. 5 und Tabelle 6.)

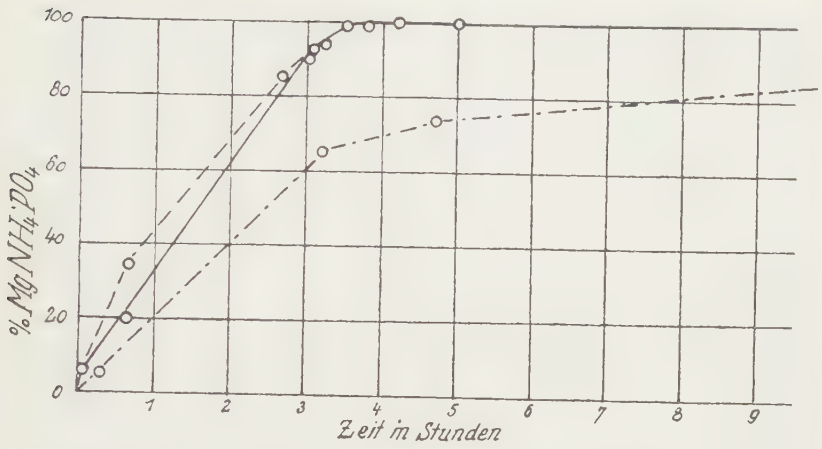


Abb. 6.

Verlauf der Fällung von 100 γ Mg
a) mit 0,5 ccm 1 n-NH_4NaHPO_4 —·—·—·
b) mit 0,5 ccm 2 n-NH_4NaHPO_4 ————
c) mit 1,0 ccm 2 n-NH_4NaHPO_4 - - - - - -
bei Gegenwart von 1 ccm 20proz. mit Ammoniak neutralisierter Zitronensäure.

Tabelle 6.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm $MgSO_4$-Lösung, enthaltend γ Mg	ccm mit Ammoniak neutralisierte Zitronensäure	ccm NH_4NaHPO_4	Fällungsdauer in Stunden	γ Mg gefunden	Analysenfehler in Prozenten der untersuchten Menge
1	50	0,5 ccm 20proz.	1 ccm 2 n	19½	50,2	0,4
2	50			21	50,2	0,4
3	50			37¾	50,0	0,0
4	50			40¼	50,0	0,0
5	50	0,5 ccm 20proz.	1 ccm ges.	14½	50,5	1,0
6	50			20	50,0	0,0
7	50			20½	50,0	0,0
8	50			21	49,9	— 0,2
9	100	1 ccm 30proz.	1 ccm 2 n	13¾	83,4	— 16,6
10	100			20½	99,6	— 0,4
11	100			37¾	100,0	0,0
12	100			40¾	100,0	0,0
13	100	1 ccm 30proz.	1 ccm ges.	13¼	88,0	— 12,0
14	100			20½	100,0	0,0
15	100			22¼	100,0	0,0
16	100			40¼	100,2	0,2

Wie sich die Verhältnisse bei der Fällung von 100 γ Mg nach Zusatz von 1 ccm 30proz. neutralisierter Zitronensäure ändern, ist aus Tabelle 6 zu ersehen. Der Vergleich mit Abb. 4 ergibt, daß ein Zusatz von 1 ccm 2 n-Fällungsmittel die zur vollständigen Ausfällung erforderliche Zeit von 42 auf 21 Stunden herabsetzt, während ein Zusatz von 1 ccm gesättigter NH_4NaHPO_4-Lösung (zirka 2,6 n) keine weitere Abkürzung der Fällungszeit nach sich zieht.

E. Die Abhängigkeit der Fällungsdauer von dem verwendeten Flüssigkeitsvolumen ergibt sich eigentlich schon aus den früher beschriebenen Versuchen, wo die Konzentration der Reagenzien durch verschieden hohe Zusätze variiert wurde. Hier sei nur mitgeteilt, daß bei der Ausfällung von 50 γ Mg in 1 ccm ohne Zusatz von Ammoniumzitrat die Fällungsdauer durch eine Verdünnung des 2,4 ccm betragenden Reaktionsgemisches mit 2,5 ccm, ja selbst mit 5 ccm Wasser nicht beeinflußt wird, während nach Zusatz von 0,5 ccm 20proz. mit Ammoniak neutralisierter Zitronensäure die Verdünnung mit 2,5 und 5 ccm Wasser in der gleichen Zeit die Mg-Fällung um 31%, bezw. 57% herabsetzte. Das Gesamtvolumen der im Abschnitt II unter A bis E verwendeten Analysen beträgt: 1 ccm, enthaltend die untersuchte Mg-Menge + 0,1 ccm 2 n-NH_4Cl + 0,1 bis 1 ccm verschiedenprozentige mit Ammoniak neutralisierte Zitronensäure + 0,5 bis 1 ccm Fällungsmittel + 0,3 bis 0,45 ccm 10proz. Ammoniak, demnach 2,0 bis 3,65 ccm.

Auf Grund dieser Vorstudien konnte nunmehr darangegangen werden, das Magnesium bei Gegenwart des an Ammoniumzitrat komplex gebundenen Calciums zu fällen. Da jedoch auch das Magnesium mit Ammoniumzitrat eine Komplexbindung eingeht und dadurch einen Teil des zugesetzten Ammoniumzitrats mit Beschlag belegt, kommt dieser Teil für die Bindung des Calciums nicht mehr in Betracht und der Ammoniumzitratzusatz muß auch mit steigender Mg-Konzentration erhöht werden, um alles Calcium komplex zu binden. Durch die Erhöhung des Zusatzes an Ammoniumzitrat aber wird die Fällungsgeschwindigkeit des Magnesiums sehr herabgesetzt (siehe S. 76). Theoretisch wäre es zwar möglich, auch bei hohen Ammoniumzitratkonzentrationen vollständige Fällungen zu erzielen, wenn nur genügend lange zugewartet wird. Für die praktische Brauchbarkeit der Methode werden aber wohl längere Fällungszeiten als 48 Stunden selten in Betracht kommen, bei Serienanalysen aber könnte auch eine längere Fällungszeit in Kauf genommen werden. Bei Gegenwart von Calcium ist es zweckmäßig, die zu untersuchende Lösung so zu wählen, daß sie nicht unter 50 γ Mg in 1 ccm enthält. Ist sie verdünnter, empfiehlt sich ein dosierter Zusatz von $MgSO_4$ (siehe S. 78 und 85).

Unsere in einigen hundert Analysen erworbenen Erfahrungen über die Fällbarkeit des Magnesiums bei Gegenwart von komplex gebundenem Calcium sind auszugsweise in den Tabellen 7, 8, 10 und 11 wiedergegeben. Die bereits bei der Untersuchung reiner Magnesiumsalzlösungen gewürdigten Faktoren spielen hier eine fast noch größere Rolle. Die vielen Fehlresultate sind in diese Tabellen nicht aufgenommen. Entweder waren die Werte zu klein, weil die zur vollständigen Ausfällung notwendige Zeit nicht abgewartet wurde, oder sie waren zu groß, wenn in der Mg-Fällung Calciumphosphat enthalten war, weil das Ammoniumzitrat nicht ausreichte, das gesamte Calcium zu maskieren. Nachdrücklich sei betont, daß es für die Erlangung richtiger Werte notwendig ist, die Reagenzienzusätze in ein geeignetes Verhältnis zu bringen und nicht vorzeitig zu filtrieren. Aus den in den Tabellen aufgenommenen Analysen ist zu ersehen, welche Zusätze und welche Fällungsdauer bei verschiedenen Mg-Konzentrationen eingehalten werden müssen, um richtige Werte zu erhalten.

Wie die in Tabelle 7 angeführten Resultate besagen, wird die Fällung von 100 γ Mg bei Zusatz von 0,5 ccm 10proz. mit Ammoniak neutralisierter Zitronensäure selbst durch 130 γ Ca nicht beeinträchtigt, hingegen tritt durch 170 γ Ca schon eine Erhöhung des Resultates ein, ein Zeichen, daß das zugesetzte Ammoniumzitrat nicht mehr ausreicht, diese Ca-Menge zur Gänze in Lösung zu halten, so daß ein Teil als $Ca_3(PO_4)_2$ in den Niederschlag mit eingeht. Bei einer Er-

Tabelle 7.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm $MgSO_4$-Lösung, enthaltend γ Mg	Zugesetzte Menge Ca in γ	ccm mit NH_4OH neutralisierte Zitronensäure	Fällungsdauer in Stunden	γ Mg gefunden	Analysenfehler in Proz. der untersuchten Menge
1	100	50	0,5 ccm	15	99,01	—0,99
2	100	100		15	99,6	—0,4
3	100	130	10proz.	15	98,04	—1,96
4	100	170		15	115,2	+15,2
5	100	50		23½	100,8	0,8
6	100	100		23½	99,6	—0,4
7	100	130	1 ccm	24	100,0	0,0
8	100	170	20proz.	24	100,0	0,0
9	100	210		23½	100,0	0,0
10	100	260		23½	112,6	+12,6
11	100	255		38	98,82	—1,18
12	100	340		44¼	101,2	+1,2
13	100	425	1 ccm	47½	100,0	0,0
14	100	510	30proz.	47½	99,6	—0,4
15	100	600		47	109,2	+9,2
16	100	680		47	100,0	0,0

höhung des Ammonzitratzusatzes auf 1 ccm 20proz. mit Ammoniak neutralisierte Zitronensäure ist es möglich, 100 γ Mg noch bei Gegenwart von 210 γ Ca zu bestimmen. Die Fällungsdauer beträgt dann 24 Stunden. Zur Bindung von 210 γ bis 510 γ Ca ist ein Zusatz von 1 ccm 30proz. neutralisierter Zitronensäure erforderlich. Allerdings verlängert sich dadurch die Fällungsdauer auf 48 Stunden. Bei einer Fortsetzung dieser Versuchsreihe gelangt man zu allzu langen Fällungszeiten. Die Fällung wurde durchwegs mit 0,5 ccm 2-n-NH_4NaHPO_4 vorgenommen.

Große Schwierigkeiten ergaben sich merkwürdigerweise bei Analysenserien, in denen 250, 500 und mehr γ Mg bei variierten Ca-Zusätzen bestimmt werden sollten. Gewisse Verhältnisse von Mg zu Ca gaben in der Regel richtige Resultate, während andere versagten. Die Mißerfolge waren der Anlaß zur Ausarbeitung der im folgenden geschilderten Vorprobe, die es auch bei völlig unbekanntem Ca- und Mg-Gehalt der zu untersuchenden Lösungen gestattet, die nötige Ammoniumzitratmenge rasch zu ermitteln.

Vorprobe zur Ermittlung der für die komplexe Bindung des Ca erforderlichen Menge Ammoniumzitrat:

1 ccm der zu untersuchenden Lösung wird in einem Proberöhrchen mit 3 Tropfen 2 n-NH_4Cl, 0,5 ccm 40proz. mit Ammoniak neutralisierter Zitronensäure, 5 ccm einer gesättigten NH_4NaHPO_4-Lösung versetzt und soviel (etwa 20 bis 25 Tropfen) konz. Ammoniak eingetropft, bis eine Ausscheidung des Fällungsmittels eintritt, die durch anschließendes Erwärmen wieder in Lösung gebracht wird. Die klare Lösung wird nun eine Minute gekocht. Bleibt sie klar, empfiehlt es sich, die Vorprobe mit einem geringeren Ammonzitratzusatz zu wiederholen, um die Fällungsdauer möglichst abzukürzen. Eine beim Kochen auftretende bleibende amorphe Trübung beruht auf der Ausscheidung von Calciumphosphat und zeigt, daß die verwendete Ammonzitratmenge zur Maskierung nicht ausgereicht hat. In diesem Falle wiederholt man die Vorprobe unter Erhöhung des zugemessenen Ammoniumzitratzusatzes so oft, bis sie klar bleibt. Die so gefundene Menge Ammoniumzitrat ist dann für die nachfolgende Mikrobestimmung des Magnesiums in 1 ccm der Probe mehr als ausreichend, um eine Störung durch Ca-Fällung hintanzuhalten. Beim Kochen der Vorprobe kann es manchmal vorkommen, daß sich ein kristallinischer, bei längerem Kochen sich wiederum verringernder Niederschlag von

$MgNH_4PO_4$ ausscheidet: das kommt bei Lösungen vor, die viel Mg und verhältnismäßig wenig Ca enthalten. In solchen Fällen wird es sich empfehlen, die zu untersuchende Lösung für die Vorprobe wie auch für die nachfolgende Analyse entsprechend mit Wasser zu verdünnen.

Die notwendige Fällungsdauer bei der eigentlichen Analyse entnimmt man am besten den Tabellen. In jenen seltenen Fällen, wo jeder Anhaltspunkt über die ungefähren Mengen an Magnesium und Calcium fehlt, wird man die Filtration möglichst hinausschieben, wenn man es nicht in diesem Falle vorzieht, das Calcium abzutrennen.

In der Tabelle 8 sind die mit der beschriebenen Vorprobe ermittelten Mengen an 40proz. mit Ammoniak neutralisierter Zitronensäure angegeben, die für die verschiedenen Mg-Ca-Verhältnisse bei konstantem Volumen für die Hintanhaltung von Ausscheidungen beim Kochen der Vorprobe erforderlich sind. Die für Ca-Mg-Gemische erforderlichen Mengen an Ammoniumzitrat setzen sich nicht einfach additiv aus jenen Mengen zusammen, die jedes der beiden Ionen für sich allein beansprucht.

Mit Hilfe der geschilderten Vorprobe sind wir auch bei 250 und 500 γ Mg neben wechselnden Ca-Mengen enthaltender Proben zu richtigen Werten gelangt, falls die erforderliche Fällungszeit eingehalten wurde (siehe Tabelle 9). Diese erbringt zugleich Belege dafür, daß durch Erhöhung der Konzentration des Fällungsmittels die Fällungszeit abkürzbar ist. Doch sei dabei Vorsicht empfohlen, denn es hat sich gezeigt, daß das Volumen der zugesetzten 40proz. mit Ammoniak neutralisierten Zitronensäure in der Regel größer sein soll als das zugesetzte Volumen der gesättigten NH_4NaHPO_4-Lösung. Einzelne Ausnahmen von dieser Regel sind in Tabelle 9 enthalten.

Tabelle 8.

Erfordernis an x ccm 40proz. neutr. Zitronensäure für	0 Ca	γ Ca							
		50	100	200	250	300	500	750	1000
0 Mg	—	0,5	0,6	0,9	1,05	1,2	1,55	1,95	2,3
100 γ Mg	0,4	0,5	0,6	0,9	1,05	1,2	1,55	1,95	2,3
250 γ Mg	0,75	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,55	1,95	2,3
500 γ Mg	1,55	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,75	1,95	2,3

Tabelle 9.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm $MgSO_4$-Lösung, enthaltend γ Mg	Zugesetzte Menge Ca in γ	ccm mit Ammoniak neutralisierte 40proz. Zitronensäure	Gesättigte Lösung von NH_4NaHPO_4	Fällungsdauer in Stunden	γ Mg gefunden	Analysenfehler in Prozenten der untersuchten Menge
1	250	50	1,2	0,5	21	177,5	—29,0
2	250	100	1,2	0,5	21	150,0	—40,0
3	250	200	1,2	0,5	21¼	190,0	—24,0
4	250	250	1,2	0,5	21¼	155,0	—38,0
5	250	50	1,2	0,5	49¼	246,0	— 1,6
6	250	100	1,2	0,5	49¼	249,0	— 0,4
7	250	200	1,2	0,5	49⅚	251,0	+ 0,4
8	250	250	1,2	0,5	49⅚	250,0	0,0
9	250	50	1,2	1	24	225,0	—10.0
10	250	100	1,2	1	24	225,0	—10,0
11	250	200	1,2	1	24½	225,0	—10,0
12	250	250	1,2	1	24½	225,0	—10,0
13	250	50	1,2	1,5	22¾	235,0	— 6,0
14	250	100	1,2	1,5	22¾	192,5	—23,0
15	250	200	1,2	1,5	23¼	220,0	—16,0
16	250	250	1,2	1,5	23¼	207,5	—17,0
17	250	50	1,2	2	29¼	249,5	— 0,2
18	250	100	1,2	2	29¼	250,0	0,0
19	250	200	1,2	2	29¾	248,0	— 1,0
20	250	250	1,2	2	29¾	248,5	— 0,6
21	500	50	1,8	2	21¼	435,0	—13,0
22	500	250	1,8	2	21¼	420,0	—16,0
23	500	500	1,8	2	22	450,0	—10,0
24	500	50	1,8	2	38½	500,0	0,0
25	500	250	1,8	2	38½	500,0	0,0
26	500	500	1,8	2	39¼	510,0	+ 2,0
27	500	750	2,0	2	22	360,0	—28,0
28	500	750	2,0	2	39¼	500,0	0,0
29	500	1000	2,4	2	37½	440,0	—12,0
30	500	1000	2,4	3	48¼	499,0	— 0,2
31	500	500	2,0	1	38	451,0	— 9,8
32	500	500	2,0	0,5	38	235,0	—53,0

Tabelle 10.

Nr.	Analysiert wurde 1 ccm $MgSO_4$-Lösung, enthaltend γ Mg	Zugesetzte Menge γ Mg von bekanntem Gehalt	Zugesetzte Menge γ Ca	ccm mit Ammoniak neutralisierte 40 proz. Zitronensäure	Fällungsdauer in Stunden	γ Mg gefunden nach Abzug des Zusatzes	Analysenfehler in Prozenten der ursprünglichen Mg-Menge
1	5	100	250	1,1	38½	5,04	+0,8
2	10	100	250	1,1	38½	9,89	—1,1
3	25	100	250	1,1	39	25,0	0,0
4	50	100	250	1,1	39	49,3	—1,4
5	5	100	500	1,5	63	5,04	+0,8
6	10	100	500	1,5	63	9,89	—1,1
7	25	100	500	1,0	144	24,8	—0,8

Es erübrigt noch, jene Fälle zu besprechen, bei denen in Gegenwart verschiedener Calciummengen weniger als 50 γ Mg bestimmt werden sollen. Da die Fällungsdauer auch von der Konzentration der Mg-Ionen abhängt (siehe S. 78), empfiehlt es sich, durch Zusatz einer bekannten Mg-Menge die Magnesiumionenkonzentration zu vergrößern und dadurch die Fällungsgeschwindigkeit zu erhöhen. Belege dafür bringt Tabelle 10. Offenbar geht der Kristallisationsprozeß rascher zu Ende, je mehr Kristallisationskeime in den ersten Phasen der Fällung auftreten.

Aus einigen Versuchen glauben wir entnehmen zu können, daß die Fällungsdauer auch durch Schütteln der Fällungsröhrchen abgekürzt werden kann, doch sind unsere Erfahrungen noch unzureichend. Die sich ausscheidenden Kristalle fallen dabei kleiner aus und haften nicht an den Gefäßwänden, was von Vorteil ist.

Auf Grund dieser Untersuchungen tut man am besten, die Konzentration von etwa 100 γ Mg in 1 ccm bei Calciumgegenwart einzuhalten. Nimmt man mehr, wird die Fällungszeit durch den notwendig höheren Ammonzitratzusatz verlängert, nimmt man weniger, wird die Fällung des Magnesiums gleichfalls verzögert.

Zusammenfassung.

Die Fällung des Magnesiums als $MgNH_4PO_4$ und seine Bestimmung aus dem kolorimetrisch nach PARKER und FUDGE (l. c.) ermittelten Phosphatgehalt des Niederschlages gestattet, bei Einhaltung der S. 67 gegebenen Arbeitsvorschrift Mengen von 1 bis

5000 γ Mg in 1 ccm mit einem Höchstfehler von $\pm 2\%$ der ermittelten Menge zu erfassen.

Um Magnesium ohne Abtrennung gleichzeitig vorhandenen Calciums bestimmen zu können, wird letzteres an zugesetzte mit Ammoniak neutralisierte Zitronensäure komplex gebunden. Die Möglichkeit, Magnesium unter diesen Bedingungen vollständig auszufällen, beruht darauf, daß die komplexe Bindung des Magnesiums an die Zitronensäure bei Gegenwart von Phosphationen leichter aufgespalten wird als die des Calciums. Andererseits erfordert die Komplexbindung des Magnesiums, daß der Zitronensäurezusatz nicht nur mit Zunahme des Ca-Gehaltes, sondern auch mit der des Mg-Gehaltes erhöht werden muß. Mit der Erhöhung des Ammoniumzitratzusatzes aber wächst die zur vollständigen Ausfällung des Magnesiums erforderliche Zeit, die ihrerseits wieder durch Vermehrung der Konzentration des Fällungsmittels verkürzt werden kann. Auf Grund des eingehenden Studiums dieser Beziehungen empfiehlt es sich, den Ammoniumzitratzusatz jenem anzugleichen, der ausreichend ist, das in der Probe enthaltene Calcium in der Siedehitze bei Gegenwart überschüssigen Fällungsmittels in Lösung zu halten (siehe Vorprobe S. 82). Der Magnesiumgehalt der zu untersuchenden Probe soll sich zweckmäßigerweise um 100 γ in 1 ccm bewegen, was durch Verdünnung, bezw. durch Zusatz bekannter Mg-Mengen zu erreichen ist.

An dieser Stelle erlaube ich mir, meinem hochverehrten Chef, Herrn Prof. Dr. Karl Boresch, für die vielseitigen Anregungen zu dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank zu sagen.

A Convenient Micro Combustion Method for Carbon and Hydrogen Determination.

By

Paul L. Kirk and Arthur G. McCalla.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 9. Februar 1932.)

Of all the excellent methods which have been developed by F. Pregl and his collaborators[1], one of the most useful, and at the same time probably the most difficult, is the micro combustion method for carbon and hydrogen. This method is admittedly one which is only made trustworthy by long experience and an almost infinite attention to detail. Various attempts have been made to simplify it [2, 3, 4], usually by converting it into a semi-micro method, but few real improvements have been made in the full micro method. In 1927, H. TerMeulen and J. Heslinga[5] brought together in a pamphlet a series of catalytic combustion methods which had been worked out and previously published in various journals. Their methods were not adapted to micro nor even to semi-micro determinations, but their tube fillings were so much simplified, and the temperature necessary were so much less drastic than in the ordinary combustion methods, that it seemed worth while to attempt to adapt their general procedure for carbon and hydrogen to a micro procedure which might be simpler than that of Pregl without an appreciable loss in accuracy. E. P. Griffing and

[1] Quantitative Organic Microanalysis, 2nd English Edn., Philadelphia, 1930.

[2] Chem.-Ztg., Mar. 4, 1916. (Reference quoted from F. Pregl [1].)

[3] Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 1929, 243.

[4] Mikrochemie, **IX**, 15 (1931).

[5] Neue Meth. der organisch-chemischen Analyse, Leipzig 1927.

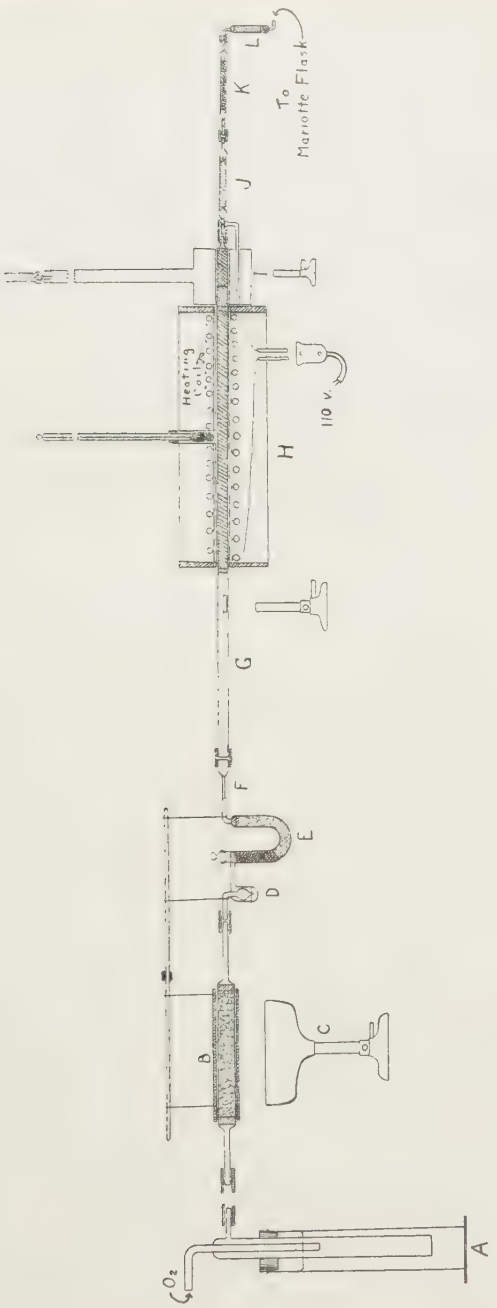
C. L. ALSBERG[6] have pointed out that with a few modifications which made the method more dependable, they have been able to carry out accurate analyses on many compounds, the smallest sample of which was about 26 mg. of oxalic acid. They were unable to use smaller samples on account of the lack of a microchemical balance, and indeed, on so small a sample as the one quoted, the errors were relatively large, but still about within the error inherent in the use of an analytical balance.

It was apparent from the first, that the method as described by TERMEULEN and HESLINGA was a relatively crude one as compared with the method of PREGL, and it seemed entirely necessary to adhere in general to the technical refinements of the PREGL method. Consequently, an apparatus was constructed which retained the fine control of gas speed and pressure, but incorporated the TERMEULEN and HESLINGA tube filling in its general aspects. Some other refinements were introduced, such as an electric furnace for temperature control, and an elimination of as many rubber connections as possible, while at the same time cutting the lengths of the others to a minimum.

Experimental.

A diagram of the apparatus is shown in Figure. Oxygen is introduced into the apparatus through the pressure regulator A, which is patterned after that of PREGL. It was found unnecessary to use an admixture of air in analysis of any of the compounds studied, though with a highly explosive material it might be found advisable. In general it seems better to use only oxygen, for the ease of handing the gas flow in increased, and the catalyst is continuously regenerated thus needing replenishment rarely if at all. A difficulty is that the oxygen obtainable by us contains some organic impurity, possibly compressor oil, which necessitates the use of a preheater. This consists of a quartz tube about 10 mm. in diameter and of a length which will accommodate from four to eight inches of wire form copper oxide. It seems necessary to use quartz here if buckling of the tube is to be prevented. The tube

[6] Journ. Amer. chem. Soc., **53**, 1037 (1931).


L
K
To
Mariotte Flask
J
I
Heating
Coil
110 v.
H
G
F
E
D
C
B
A
O2

is drawn down at one end and packed, first with a little ignited asbestos, then with the copper oxide, followed by some more asbestos, and then the other end is drawn down to avoid having rubber connections too close to the heated part of the tube. The tube is then wrapped with wire gauze forming a tunnel, and preferably is hooded with a semicircular piece of wire gauze to hold the heat. This preheater, B, is suspended by wire hooks from a horizontal bar, so that it may be moved laterally with ease.

The preheater is heated by any burner which will give a strong flame of about four or more inches in length. For this purpose we have built a burner, using the burner unit of a Hoyt water heater for the top and mounting it on an ordinary BUNSEN burner base. The preheater must be heated at the maximum temperature obtainable with a gas burner and for that reason, shielding of wire gauze or asbestos to retain the heat is desirable. No other regulation of temperature is necessary.

A moderately long connection is made between A and B so that the preheater is movable without disturbing the pressure regulator. The other end of the preheater is fastened to the bubble counter. D, which is sealed to the drying tube E. This arrangement is essentially that of PREGL, using 50% potassium hydroxide in the bubble counter, but instead of soda-lime and calcium chloride in tube E, ascarite and anhydrone are used in the order named, the anhydrone occupying about two-thirds of the tube length. The right hand end of the drying tube is pulled out and bent, and melted in to form a capillary of very small bore at F. To the end of the capillary is sealed a tube of the same diameter as the combustion tube, and an outside rubber connection is made instead of the stopper which is used in the PREGL apparatus. It is much easier to make a gas tight joint by this method and the gases passing through the tube come into much less contact with the rubber. This portion of the apparatus is likewise suspended from the horizontal bar by wires so that it and the preheater may be slid laterally in order to introduce the sample into the combustion tube. The combustion tube is of the standard dimensions used in the PREGL method, and should preferably be of quartz. The tube is packed in the following manner: first, a wad of ignited asbestos is pushed down rather loosely, next comes a layer of lead peroxide

extending about two thirds of the way back to the left end of the heating mortar. Then a layer of catalytic manganic oxide extending to the extreme left end of the heating mortar is introduced without any asbestos. This is followed by a rather thick wad of asbestos packed tightly, so as to form a choking wad as described in the PREGL method. The tube is wiped out and a long filling of catalytic manganic oxide extending to the extreme left end of the electric furnace is introduced. Finally a short wad of asbestos is inserted and the tube again wiped out with a wad of cotton on a long wire. The tube is now ready for service as soon as it has been thoroughly heated out. This tube filling serves for the analysis of compounds containing nitrogen, sulfur and halogen, as well as for those containing only carbon, hydrogen and oxygen. The purpose of the various layers is discussed in the pamphlet of TERMEULEN and HESLINGA. In their method no rigorous temperature control is used as is done here, and as is absolutely necessary to obtain good results on very small samples. Regarding the durability of the tube filling, we find that the manganic oxide catalyst is good almost, if not absolutely, indefinitely, so long as oxygen is used in the combustion. Although we have run a great many more analyses than are reported in this paper, we can observe no deterioration of this material. The manganic oxide and lead peroxide which are used in the heating mortar for retention of oxides of nitrogen and sulfur and of halogens obviously cannot be retained indefinitely, but it appears that they are still serviceable after seventy-five or a hundred analyses. The low number of materials used in filling the tube allows a comparatively large amount of each to be added, thus insuring very long life.

The mode of preparing the catalytic manganic oxide differs materially from that of TERMEULEN and HESLINGA, by following the method used by E. P. GRIFFING and C. L. ALSBERG[7], which was originally described by T. H. ROGERS, C. S. PIGGOT, W. H. BAHLKE and J. M. JENNINGS[8]. For convenience, the method is described here. It consists in dissolving 100 g. of calcium permanganate[9] in 500 cc. of water, adding ammonium carbonate solution

[7] Journ. Amer. chem. Soc., **53**, 1037 (1931).

[8] Journ. Amer. chem. Soc., **43**, 1973 (1921.

[9] Calcium permanganate is obtainable from Eimer and Amend, New York.

containing a little ammonia until precipitation of calcium carbonate is complete, filtering off the calcium carbonate and diluting the ammonium permanganate to 4 l. The resulting solution is reduced in the cold by adding methyl alcohol to the well stirred solution until reduction is complete. This addition must be made very slowly since the reduction will continue for several hours.

The combustion tube is heated in two sections, exclusive of the actual heating of the sample. The portion of the tube which is filled with the catalyst must be maintained fairly constantly at about 400° C., and for this purpose we find an electric furnace more useful than the clumsy method of heating with a burner and asbestos box, as was used by TERMEULEN and HESLINGA. The furnace is constructed so that through the center runs a brass tube which fits the outside of the combustion tube fairly snugly. To this is silver soldered a thermometer well extending to the exterior, so that the thermometer bulb comes almost in contact with the bare combustion ube. Around the inside brass tube is wound asbestos paper for insulation. Around this is wound a coil made from a spiral of 24 gauge chromel wire. About 45 feet should be used with 110 volt current. Around this is packed wet asbestos paper followed by a layer of Insulute[10]. This core is made separately and is baked out in an electric muffle. This is placed inside a brass tube of about four inches diameter, having circular transite ends. One end is put in place, and the inside of the furnace is packed with fire clay or other insulating medium, after which the other end is put in place. The exact length of the furnace is relatively unimportant though we found 6 inches to be a convenient length. The furnace and also the heating mortar are mounted on a stand not shown in the figure. It is not necessary, but is convenient to mount two posts for the electrical connections as shown in the figure so that the connection may be made with an ordinary plug such as is used on electric irons. If the gauge and length of wire are as given, the only resistance necessary in the line is a coarse slide wire rheostat, which will provide for fine regulation of temperature. No special advantage is gained by equipping the furnace with thermostatic regulation, since with

[10] Obtainable from Technical Products Company, Pittsburgh, Pa.

a very little experience it is possible to set the rheostat so that the temperature is maintained constant to about five degrees for long periods. The chief advantage of the electric furnace over gas heating lies in the fact that the temperature is so uniformly distributed and so constant. This temperature is so much lower than that usually used for combustions that it is vastly easier to obtain and maintain.

The heating mortar, I, is essentially that described by PREGL. We found is convenient to use boiling phenol to maintain a constant low temperature at this point. A brass condenser is desirable, since if glass is used, a rubber connection would be almost necessary and boiling phenol attacks rubber very violently. The condenser must be closed with a calcium chloride tube to prevent ingress of water. A small flame from a micro burner serves to maintain the phenol at boiling temperature.

The absorption tubes, J and K, are of the type favored by PREGL, with one end ground in and sealed with KRÖNIG cement. J contains anhydrone in place of the calcium chloride used by PREGL. K contains ascarite in place of soda lime. The guard tube, L, contains anhydrone. It is connected with a MARIOTTE flask made as described by PREGL except that it is much larger. The additional size causes no extra difficulties and relieves the operator of the necessity of refilling it so frequently. All rubber connections are artificially aged as described by PREGL.

The analysis is made in much the same manner as described by PREGL. The oxygen is turned on so that a little escapes around the bottom of the pressure regulator. The preheater burner is lit, the furnace turned on, and the flame lit under the heating mortar. The absorption tubes are put in place and the MARIOTTE flask started immediately. It is adjusted so that the bubble flow is at the rate of 3 to 4 cc. per minute. This must be determined by calibration of the bubble counter as described by PREGL. After the apparatus has run at its full temperature for the length of time necessary to prepare the sample, i. e. weigh it in a micro boat, the absorption tubes are removed and replaced by a straight piece of glass tubing of the same length as the absorption apparatus. The tubes must absolutely be treated in the PREGL manner, i. e. they must first be wiped with a moist flannel, followed by a

chamois or flannel which has been kept in a closed container with the moist flannel so as to retain a trace of moisture. We find a flannel more convenient for the second wiping than a chamois, but the proper amount of moisture must be maintained. The tube then stands for five to ten minutes and is weighed. During this time the sample is inserted in the combustion tube about two centimeters from the asbestos plug at the end of the furnace. The tubes are replaced after weighing, and the sample is heated cautiously with a BUNSEN flame until the boat is cleared. The flame is then started at the left end of the tube working slowly up to the tube filling. This is repeated a second time, and then a hundred cc. graduate is placed under the MARIOTTE flask and collected full of water. At that time the absorption tubes are removed and weighed following exactly the procedure used before. The entire operation should occupy about one hour. Care must be used in heating the sample and tube so that the liquid does not flow backward from the bubble counter. The necessary speed of heating is determined in this way. It is unnecessary and undesirable to shift the furnace or heating mortar at any time during an analysis since all parts of the tube filling are maintained at their proper temperature at all times.

Results.

A considerable number of analyses have been run using this technique, and employing samples containing not only carbon, hydrogen, and oxygen, but also nitrogen, sulfur and halogens. We were unable to obtain the compound recommended by PREGL, 1-2-3 trichlorodinitro-benzene, for checking on tube fillings. However, we have included o-iodobenzoic acid as an example of a halogen substituted ring, and o-nitrophenol as a nitrated benzene ring. Moreover, we have analyzed a compound consisting of the picrolonate of an unknown compound, and obtained consistent results, indicating again that nitrated compounds offer little difficulty. The data are not included here on account of the fact that the composition of the compound was uncertain at the time of analysis. Furthermore, we have not changed tube fillings at any time during the analysis of these compounds containing nitro- and halogen groups, thus effectually showing that the difficulties

encountered in use of the DUBSKY[11] semi-micro filling for example, are not encountered here.

Table I.

Material	Theor. C. per cent	Theor. H. per cent	C found per cent	H found per cent
Glucose	39,98	6,72	40,14	6,66
			39,98	6,76
			40,13	6,73
Benzoic Acid	68,82	4,95	68,87	4,93
			68,60	4,98
			68,83	4,93
p-Amino Benzoic Acid	61,31	5,11	61,26	5,08
			61,43	5,03
			61,38	5,07
Glutamic Acid	40,79	6,17	40,65	6,13
			40,65	6,14
			40,55	6,14
p-Toluene-sulfon-amide	49,05	5,30	48,72	5,28
			48,89	5,35
			49,17	5,26
Thioacetamide	31,95	6,71	32,16	6,61
			32,03	6,62
			32,16	6,62
o-Iodobenzoic Acid	33,88	2,03	33,80	2,07
			33,96	2,05
			33,74	2,02
Glycine Ethyl Ester HCl	34,39	7,22	34,59	7,29
			34,52	7,46
			34,32	7,24
o-Nitrophenol	51,78	3,62	51,72	3,60
			51,60	3,60
			51,74	3,61

Some typical analyses are reported in Table I. The size of individual samples is not included in the table, but in almost every case the size of sample was from 2 to 2,5 mg. with a very few extending up to 3 mg. Samples of this size were convenient be-

[11] Obtainable from Technical Products Company, Pittsburgh, Pa.

cause they gave good analytical results and at the same time were very easy to burn on account of their small size.

All weighings were made on a KUHLMANN microchemical balance.

It is to be remarked in connection with the results in Table I that consistently good analyses are obtained so long as the apparatus is kept in use. Standing for some time unused is usually sufficient to render the first analysis incorrect. Following the one analysis, any subsequent analyses are found to be accurate. A considerable period of heating will usually bring the first analysis approximately correct, but this heating must in general be maintained for a longer period than one hour, so it is a saving of time to simply run one analysis and discard the results. It is observed that this first analysis after standing gives values for carbon which are too high, and the hydrogen values too low. We are unable to explain this effect unless it arises from some retention of gas on the catalyst, the retention being more easily brought to equilibrium by further production of gas than by heat alone.

The chief advantages of this method over that of PREGL are: first, that the tube filling is decidedly simplified, thus causing economy of labor in preparing the tube and allowing for a considerably longer life of the tube filling. As remarked before, there seems to be no reason why the catalytic manganic oxide should not be used indefinitely. Second, due to the comparatively low temperatures used, it is possible to arrange the apparatus so that it is practically automatic in its temperature control, thus not requiring the constant careful supervision of the PREGL method. It is to be noted likewise that the use of ascarite and anhydrone, which is very common in this country, allows approximately a hundred analyses to be run without replacing the fillings of the absorption and guard tubes, provided the samples are about the size used by us, i. e. 2—2,5 mg. It might be mentioned that this entire apparatus with the exception of the combustion tube itself and the thermometer were constructed in this laboratory at no great expenditure of labor.

One of the greatest objections to the PREGL method, that of the difficulty of obtaining proper weights on the absorption tubes, has unfortunately not been overcome by us. It would seem that it is

necessary to entirely revise the method of absorption if any improvement is to be made in this procedure. However, the method as it stands is sufficiently simple to be used by the ordinary students studying microchemistry in this laboratory.

Summary.

The apparatus and technique for a micro combustion analysis for carbon and hydrogen in organic compounds have been described.

Certain simplifications have been introduced without loss in accuracy as shown by data which are included.

Kleine mikrochemische Beiträge. VII.[1]

Von

L. Rosenthaler,

Bern.

(Eingelangt am 29. Februar 1932.)

Über Kristallfällungen mit Merkuronitrat.

Merkuronitrat ist offenbar bisher nur wenig als Reagens für Kristallfällungen benützt worden. Man findet wenigstens im Schrifttum sowohl auf anorganischem als auf organischem Gebiete nur wenige darauf bezügliche Angaben. Es schien mir deswegen von Interesse, zu versuchen, ob Merkuronitrat eine größere Zahl von analytisch verwendbaren Kristallfällungen gibt. Als Reagens wurde eine gesättigte wässerige Lösung von Merkuronitrat verwendet. Die zu prüfenden Stoffe wurden, soweit es möglich war, sowohl in wässeriger Lösung als in festem Zustand angewendet. Ausführung der Reaktion, wie üblich, auf dem Objektträger. Auffällig war, daß bei mehreren Stoffen eine verhältnismäßig große Zahl von Formen entstanden. Es war deshalb zu prüfen, ob nicht eine Verunreinigung des Merkuronitrats durch Merkurinitrat daran beteiligt war. Dies scheint indes nicht der Fall zu sein, da das verwendete Merkuronitrat mit Sulfat keine Gelbfärbung gab und anderseits Merkurinitrat in den untersuchten Fällen nicht die mit dem Reagens beobachteten Formen gab.

Wie mit so vielen anderen Reagenzien tritt auch mit Merkuronitrat in vielen Fällen zunächst eine amorphe Fällung ein, aus der sich dann erst Kristalle bilden. In den folgenden Angaben wird diese amorphe Vorstufe übergangen. Von den kristallinischen Gebilden werden nur diejenigen beschrieben, die bei wiederholter

[1] Vorhergehende Mitteilung Mikrochemie, **VIII**, 151 (1930).

Anstellung der Versuche zumeist und regelmäßig beobachtet wurden. Von der Mitteilung kristallographischer Angaben mußte aus äußeren Gründen abgesehen werden.

Fluorid: Gelblicher, amorph bleibender Niederschlag.

Chlorid: Am Rande der vorwiegend amorphen Kalomelmasse, die aus einem Körnchen Chlorid entsteht, bilden sich lange radiale Fäden und Nadeln, daneben einzelne Rauten, Kreuze und gekreuzte Stäbchen; mit gelöstem Chlorid schied sich das Quecksilberchlorür nur in amorphem Zustand aus.

Chlorat: Mit gelöstem Kaliumchlorat keine Fällung.

Bromid: Fällung bleibend amorph.

Bromat: Sehr vielformig, unter anderem Sechsecke, Spieße, gesägte Platten (Abb. 1).

Jodid: Gelbgrüne amorphe Fällung, die stellenweise rot wird.

Jodsäure: Weiße Fällung, die lange amorph bleiben kann; später kleine Sterne aus Nadeln oder Spießen.

Sulfit: Unter Bildung von metallischem Quecksilber entstehen Kristalle, die offenbar die des Sulfats (siehe unten) sind.

Thiosulfat: Neben Quecksilbersulfid entstehen Kristalle, die wohl ausschließlich die des Sulfats sind.

Sulfat: Stäbe, teils einzeln, teils in Aggregaten von zweien und mehreren, dann vielfach büschelig oder verzweigt (Abb. 2). Tritt auch mit Kalziumsulfat ein; ebenso mit verdünnter Schwefelsäure. Neben den Büscheln wurden vereinzelt würfelförmige Einzelkristalle beobachtet.

Selenit: Der Niederschlag bleibt zum Teil amorph, zum Teil wandelt er sich in Büschel feiner Nadeln oder Stäbchen um.

Nitrit: Zusatz eines Körnchens Nitrit zum Reagens bewirkt Bildung großer, allmählich in Lösung gehender Nadeln; mit gelöstem Nitrit erhält man nur Quecksilbertröpfchen.

Hypophosphit: Stäbe, Doppeltrapeze, Prismen.

Phosphat (auch Kalziumphosphat): Büschel von Nadeln oder Spießen. Tritt auch mit verdünnter Phosphorsäure ein.

Arsenit (und arsenige Säure): Amorph.

Arseniat (und Arsensäure): Es entstehen langsam Büschel von Nadeln oder Fäden.

Formiat: Vorwiegend Büschel gebogener Federn (Abb. 3), daneben Kreuze aus spitz zulaufenden Blättern und andere Aggre-

gate. Mit konzentrierter Ameisensäure entstanden große, verzweigte Aggregate aus zugespitzten Blättern.

Azetat: Spieße, Platten, auch oktaederartige Kristalle mit gekerbten Rändern, mitunter auch Rauten und Sechsecke. Bei Anwendung einer sehr verdünnten Lösung von Natriumazetat wurden Sphärokristalle aus sehr feinen Nadeln beobachtet, die sich manchmal in Sterne aus kleinen Spießen umwandelten. Kristallbildung tritt auch mit freier Essigsäure ein.

Propionat: Büschel von Nadeln (Abb. 4), aus sehr verdünnter Lösung auch verzweigte, zum Teil gebogene Fäden.

n-Butyrat: Stäbchen und Stäbe, vielfach in Büscheln, aus denen sich dann derbere Individuen (Stäbe, Prismen) entwickeln können.

Isobutyrat: Neben Sphärokristallen verzweigte Gebilde aus blattartigen Individuen.

Isovalerat: Nadeln und Stäbe, vielfach in Büscheln, daneben Platten, Schollen, eiförmige Gebilde und andere.

Oxalat (und freie Oxalsäure): Amorphe Fällung.

Laktat: Teils amorph, teils feine Nadeln, vereinzelt oder in Büscheln und Sphärokristallen, auch Stäbchen und kleine Büschel aus solchen.

Malat: Der Niederschlag bleibt zum Teil amorph; doch können sich allmählich Sphärite und Drusen bilden. Der mit freier Apfelsäure zunächst eintretende Niederschlag geht wieder in Lösung.

Tartrat: Der Niederschlag geht in Sphärokristalle über, aus denen dann später derbere Drusen entstehen können; außerdem Garben und ei- oder wetzsteinförmige Einzelkristalle.

Die mit freier Weinsäure zunächst entstehenden Kugeln wandeln sich in Sphärite aus sehr feinen Nadeln um, später in Spieße und Prismen; letztere Formen können auch außerhalb der Kugeln entstehen.

Zitrat (und Zitronensäure): Fällung amorph.

Benzoat: Büschel derber Nadeln und Spieße; auch Kristalle und Sublimate von Benzoesäure werden in die verschiedenen Formen des Merkurobenzoats umgewandelt. Eine gesättigte, wässerige Lösung von Benzoesäure gibt keine Fällung.

Salizylat: Büschel von Nadeln.

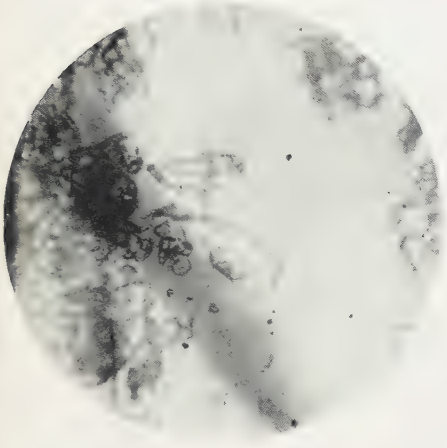


Abb. 1.
Kristallfällung von Merkuronitrat mit Bromat.

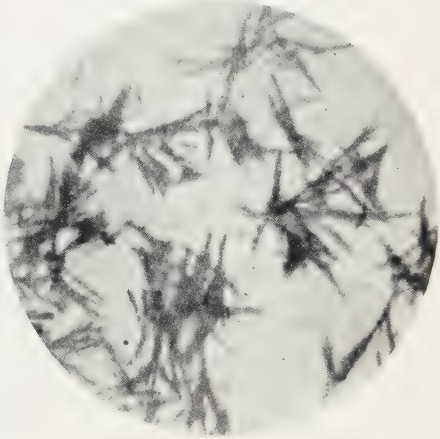


Abb. 2.
Kristallfällung von Merkuronitrat mit Sulfat.

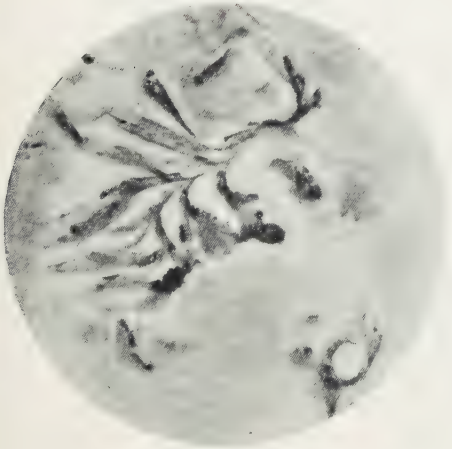


Abb. 3.
Kristallfällung von Merkuronitrat mit Formiat.

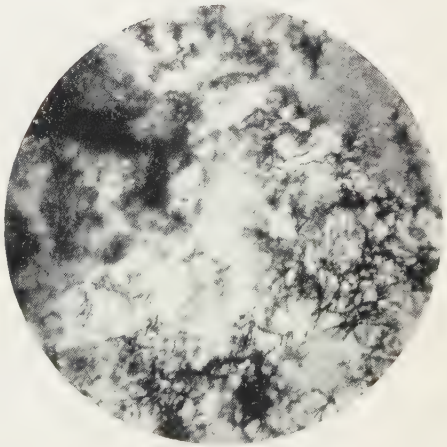


Abb. 4.
Kristallfällung von Merkuronitrat mit Propionat.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig**

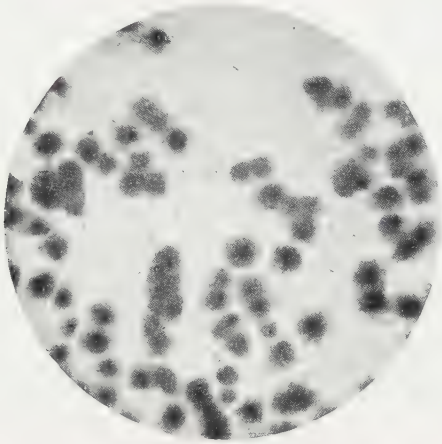


Abb. 5.
Kristallfällung von Merkuronitrat mit Mandelsäure.

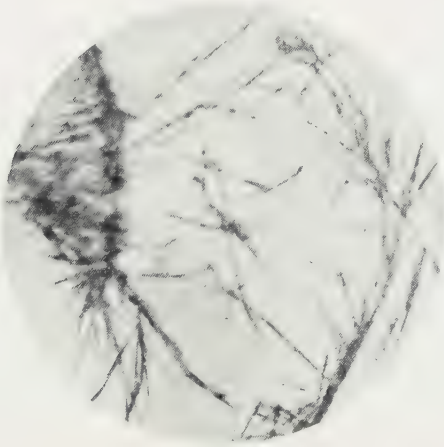


Abb. 6.
Kristallfällung von Merkuronitrat mit Trichloressigsäure.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig**

L. Rosenthaler, Kleine mikrochemische Beiträge. VII.

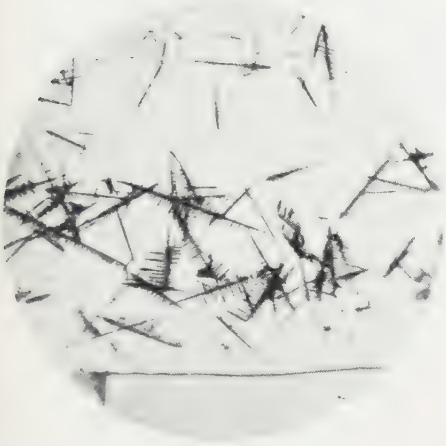


Abb. 7.
Kristallfällung von Merkuronitrat mit Pikrinsäure.

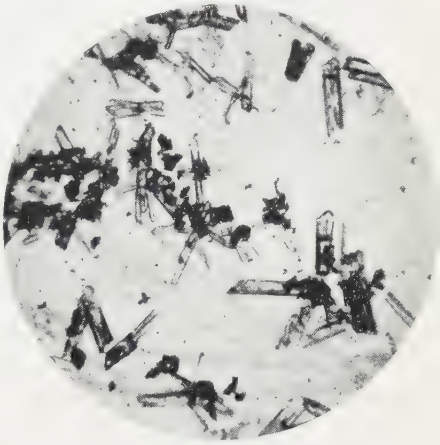


Abb. 8.
Kristallfällung von Merkuronitrat mit Pyridin.

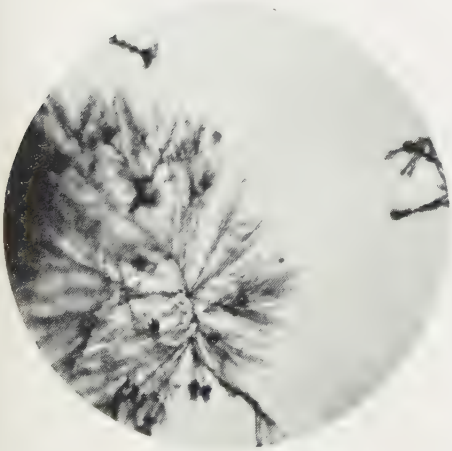


Abb. 9.
Kristallfällung von Merkuronitrat mit Hexamethylentetramin.

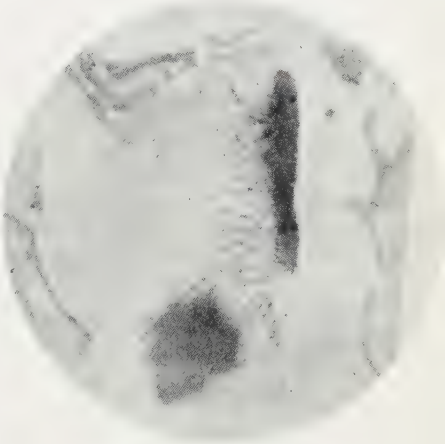


Abb. 10.
Kristallfällung von Merkuronitrat mit Koffein.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig**

Eine gesättigte Lösung von Salizylsäure ergibt Büschel von Nadeln und kurzen Stäbchen, auch vereinzelte kleine Platten und Stäbe.

Azetylsalizylsäure: Vom Rand der Azetylsalizylsäure-Kristalle gehen Stäbe und Prismen aus.

Mandelsäure: Gibt (besser in Wasser gelöst als fest) Drusen und andere Aggregate von Nadeln (Abb. 5), die später in breitere Individuen (Prismen und dergleichen) übergehen können.

Trichloressigsäure: Lange, gebogene und verzweigte Nadeln (Abb. 6).

Pikrinsäure: Nadeln, Kreuze, Skelette (Abb. 7).

Rhodanid: Das Reagens wird zu Quecksilber reduziert; einzelne im Präparat beobachtete Büschel kleiner Nadeln sind wohl Merkurirhodanid.

Atophan: Am Rand der Atophan-Körnchen bilden sich kleine Spieße.

Saccharin: Am Rand der Saccharin-Körnchen entwickeln sich feine Spieße.

Anilin: Spieße, Prismen, Blätter, Nadeln, mehreckige Platten.

Pyridin: Nadeln, Stäbe, Prismen (Abb. 8).

Chinolin: Hauptsächlich Nadeln und Büschel von solchen; auch drusige Gebilde, die zu Nadelsternen auswachsen, ferner undeutlich ausgebildete Einzelkristalle.

Hexamethylentetramin (fest): Nadeln (Abb. 9), Stäbe, Prismen; in Lösung Reduktion.

Koffein: Sofortige Umwandlung in verhältnismäßig lange Spieße, Stäbe und Prismen, die aus dem Rand hervorbrechen (Abb. 10).

Theobromin: Ähnlich wie Koffein, doch Umwandlung langsamer und Kristalle kleiner.

Theophyllin: Wird in eine Masse umgewandelt, aus der sich sphärokristallinische Gebilde loslösen. Solche — neben semmelartigen — bilden sich auch, wenn Theophyllin zuerst in verdünnter Salpetersäure gelöst wird.

Antipyrin: Reduktion und amorphe Fällung.

Pyramidon: Violettfärbung.

Mikroanalytische Methoden im Industrie-Laboratorium. IV.

Die Anwendung des „Mikro-Dumas" auf Substanzen mit kleinem Stickstoffgehalt.

Von

Fr. Vetter.

Dornbirn, Vorarlberg.

(Eingelangt am 22. März 1932.)

Zu den täglichen Aufgaben der Betriebs- und Forschungslaboratorien der Kohle- und Ölveredlungsindustrien gehört die Ausführung der Elementaranalyse von Kohlen, Teeren, Ölen, Benzinen, Rückständen und dergleichen mehr. In allen diesen technischen Produkten treten nur Kohlen- und Wasserstoff als der Menge nach wesentliche Elemente auf, während Stickstoff, Schwefel und Halogen meist nur in Mengen von einigen ganzen bis hinunter zu wenigen hundertstel oder gar tausendstel Prozenten vorkommen. Von den Methoden der klassischen Elementaranalyse kann daher lediglich die zur CH-Bestimmung unverändert auf diese Stoffe übertragen werden; schon die N-Bestimmungsmethode verlangt bei so kleinen Gehalten zumindest eine Verfeinerung und zur Bestimmung von Schwefel und Halogen sind grundsätzlich davon verschiedene Methoden notwendig[1].

Die Methode der gasvolumetrischen N-Bestimmung nach Dumas-Pregl findet die praktische Grenze ihrer Anwendbarkeit bei Substanzen mit einem N-Gehalt von etwa 1%. Beim Preglschen Präzisionsazotometer liegt der Beginn der Teilung bekanntlich bei 0,03 bis 0,05 ccm; durch Verbrennen von vier Milligramm einer 1% N enthaltenden Substanz wird ein N-Volum von

[1] Über Mikromethoden zur S-Bestimmung in den oben angeführten technischen Produkten wird in einer späteren Arbeit berichtet.

0,034 ccm entwickelt, es reicht also gerade noch bis zur Grenze der Ablesbarkeit. N-Gehalte unter 1% können daher nur noch geschätzt werden; bis gegen 3% hinauf wird aber die Genauigkeit der Resultate entsprechend leiden.

Zur Steigerung der Genauigkeit und zur Erweiterung der meßtechnischen Erfassungsgrenze nach unten gibt es zwei Möglichkeiten. Die eine besteht in der Anwendung größerer Einwaagen, die zweite müßte in einer noch weitergehenden Verfeinerung des Mikroazotometers erstrebt werden.

Die erste Möglichkeit, die Vergrößerung der Einwaage, ist zu einfach, um im Notfalle nicht sofort wenigstens von Laboranten unbedenklich angewandt zu werden. Wenn es aber angängig wäre, in einem Verbrennungsrohr von den Ausmaßen des Mikrorohres an Stelle von 4 mg Substanz gleich 40 mg oder gar 200 mg mit derselben Verläßlichkeit und Sicherheit und demselben Erfolg zu „verheizen“, dann wären unsere Vorfahren allesamt Verschwender gewesen mit ihren Riesenverbrennungsröhren und Öfen.

Die Größe der Einwaage hat zur Größe des Verbrennungsrohres, genauer ausgedrückt, zu dessen Innenraum, zur Schichtlänge seiner Füllung[2] und zur Strömungsgeschwindigkeit der Verbrennungsgase grundsätzlich in einem bestimmten Verhältnis zu stehen. Die Grenzen desselben müssen so weit gezogen sein, daß eine vollkommene Verbrennung der leicht und der schwer verbrennbaren Substanzen gewährleistet ist. Dieser weite Spielraum gestattet nun bei vielen Substanzen eine Steigerung der Einwaage auf das Doppelte, ja sogar auf das Mehrfache der PREGL'schen Angabe von 4 mg; allein man tut gut, sich in jedem Falle Gewißheit von der Vollständigkeit der Verbrennung zu verschaffen. Dabei wäre es aber falsch, lediglich aus der Menge des bei der Verbrennung reduzierten Kupferoxydes irgendwelche Schlüsse zu ziehen. Unter allen Umständen ist es aber gänzlich verfehlt, im PREGL'schen Mikrorohr die zehn- oder gar fünfzigfache Substanzmenge zu verbrennen, wie ich das in sonst gutgeleiteten Mikrolaboratorien sehen konnte; dazu gehören entsprechend größere Verbrennungsröhren, im letzten Falle das normale „Makro“rohr.

[2] Natürlich spielt auch die Oberfläche des Füllmaterials (Körnung usw.) eine große Rolle.

Um überhaupt noch in den Meßbereich des Mikroazotometers zu kommen, wären von Substanzen mit 1 bis 0,001% N Einwaagen von 4 mg bis 4 g anzuwenden. Eine halbwegs genaue Analyse hätte von einem Mehrfachen dieser Mindesteinwaage auszugehen. Somit müßte bereits für Substanzen mit 0,1% N die Anwendung des Mikroazotometers in Verbindung mit einer normalen Makroverbrennungsapparatur erfolgen[3]. Die Grenze der meßtechnischen Erfaßbarkeit wäre mit einer solchen Kombination erst bei einem N-Gehalt von 0,01% erreicht. Es fragt sich nur, ob diese naheliegende Verbindung eines „Mikrogerätes" mit einer „Makroapparatur" auch ohne weiteres statthaft ist. Nach den Versuchsergebnissen, die PREGL zu seiner Mikromethode führten, ist dies nicht der Fall. Wie bekannt, machten sich bei diesen Versuchen, wie bei fast allen Übertragungen makrochemischer Methoden ins mikrochemische Gebiet, eine Reihe von Umständen und Einflüssen geltend, die grobe Fehler verursachten. Ganz allgemein kann eine Kopplung von Mikro- mit Makroapparaturen nur dann zum Erfolg führen, wenn dabei die Grundsätze der Mikromethodik sinngemäße Anwendung finden. Es bleibt aber auch hier in jedem Falle zu prüfen, ob bei diesem gewissermaßen umgekehrten Vorgang, der einer teilweisen Vergrößerung von Mikromethoden gleichkommt, nicht schädliche Umstände anderer Art auftreten, die im kleinen entweder gar nicht da sind oder doch nicht ins Gewicht fallen.

Die Durchführbarkeit der Makro-Dumas-Methode mit mikrochemischer Ausmessung des N-Volumens wird dann gegeben sein, wenn die dazu verwendete Apparatur bei gesicherter vollständiger Verbrennung die Erreichung konstanter Blindwerte von derselben zu vernachlässigenden Kleinheit gestattet, wie die Mikroapparatur nach PREGL. Bei Berücksichtigung der früher dargelegten Grundsätze trifft dies für eine Verbrennungsröhre von 80 cm Länge und 12 mm l. W. noch annähernd zu. Bei Verwendung einer solchen darf entsprechend dem größeren Querschnitt das Tempo der in das Azotometer eintretenden Blasen auf eine Blase

[3] Zur N-Bestimmung in Kohlen (0,5 bis 1,5% N) wird längst ein Azotometer verwendet, dessen Meßröhre im oberen Teil fast auf das Maß des Mikroazotometers verjüngt ist. Wegen des großen Blindwertes, den man mit der gewöhnlichen Makroapparatur erhält, bleibt aber die Bestimmung trotzdem sehr ungenau.

pro Sekunde vergrößert werden[4]. Trotz dieser Steigerung wird zur Verbrennung der vergrößerten Einwaage eine dieser proportional verlängerte Zeitdauer nötig sein, die für 50 mg Einwaage etwa 50 Minuten, für 200 mg aber schon mehr als drei Stunden betragen würde. Praktisch ist diese vielleicht deswegen etwas kürzer, weil bei kleinen Einwaagen die Zeitmomente, in denen die Verbrennungsgeschwindigkeit nicht das erlaubte Maß erreicht, hier besser ausgenützt werden können. Immerhin ist die Verbrennungszeit schon bei 50 mg Einwaage so lang, daß die Blindwerte nicht mehr vernachlässigt werden dürfen, sondern bestimmt und in Abzug gebracht werden müssen. Es ist daher besonderes Augenmerk auf alle Umstände zu richten, die für die Konstanz des Blindwertes bestimmend sind, wie die Reinheit der Kohlensäure, die Ofentemperatur, die Länge des aus dem Ofen herausragenden Vorderteiles (Schnabelende) des Verbrennungsrohres usw.

Man erkennt leicht, daß die Anwendung des vorstehend geschilderten Verfahrens zur Verbrennung großer Substanzmengen mit groben, auch für die Genauigkeit der Analysen bedenklichen Nachteilen verbunden ist und praktisch schon bei etwa 50 mg Einwaage ihre Grenze erreicht. Auf diesem Wege kommt man in der Lösung der eingangs gestellten Aufgabe offenbar nicht sehr weit.

Reizvoller und erfolgreicher gestaltet sich die Ausnutzung der zweiten Möglichkeit, die in einer weitergehenden Verfeinerung des Mikroazotometers besteht. Bekanntlich entfallen bei diesem Instrument mit einem Gesamtinhalt von 1,2 bis 1,5 ccm auf eine Skalenlänge von einem Millimeter etwa 10 cmm, wobei das Lumen der Meßröhre etwa 3,6 mm beträgt. Verkleinert man das Lumen auf einen Millimeter, so trifft es auf einen Millimeter Skalenlänge nur mehr etwa 0,8 cmm, wobei die weitere Raumbeschränkung durch die an den Rohrwandungen haftenbleibende Kalilauge noch nicht berücksichtigt ist. Diese bestimmt man nicht direkt, wie denn auch die Volumsbestimmung der Meßkapillaren nicht mit Quecksilber erfolgt, sondern mit bekannten

[4] Die von PREGL hier übernommene Festlegung der Geschwindigkeit des Verbrennungsgasstromes ist sehr ungenau, da die Größe der Blasen unbestimmt ist. Man hat daher darauf zu achten, daß alle Umstände, die die Blasengröße bestimmen (Größe und Form der Eintrittsstelle, Quecksilberniveau usw.), die gleichen sind wie beim PREGL'schen Instrument.

Mengen Stickstoff unter gleichen Umständen, wie sie bei Vornahme einer Analyse obwalten. Man stellt sich durch gutes Mischen einer geeigneten Substanz mit geringem N-Gehalt (z. B. Brucin) mit einer N-freien eine künstliche Testsubstanz mit einigen zehntel oder hundertstel Prozent N her. Von dieser verbrennt man drei bis vier verschieden große Einwaagen und gewinnt auf diese Weise bekannte N-Mengen, die in dem zu eichenden Azotometer aufgefangen werden. Die Meßröhre desselben ist aus einer Thermometerkapillare hergestellt und mit einer an der Hahnspindel beginnenden Millimeterteilung versehen. Die Ablesungen der zur Eichung verwendeten N-Volumina werden in Skalenteilstrichen = Millimetern ausgedrückt und mit den unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur aus der Einwaage berechneten in Beziehung gesetzt. Man findet so das Volumen, das einem Teilstrich entspricht. Dabei ist zu beachten, daß ein kurzer Teil der Meßkapillaren knapp unterhalb des Azotometerhahnes durch das Anschmelzen desselben meist ein etwas verändertes Volumen aufweist. Dieses ist daher mit einer kleinen Menge Stickstoff gesondert festzulegen und späterhin als Konstante in Rechnung zu stellen, da den Teilstrichen dieses kleinen Bereiches nicht genau das gleich große Volumen entspricht wie denen des Hauptteiles der Meßröhre. Diese allfällige Abweichung wird sofort erkannt, wenn das Verhältnis zweier zur Eichung verwendeter N-Volumina mit dem Verhältnis der zugehörigen Teilstrichablesungen nicht übereinstimmt. Erst dann ist die Bestimmung der vorerwähnten Konstanten notwendig.

Die eben angeführte Abweichung und vor allem die Schwierigkeiten, welche die genaue Ablesung kleinster Volumina in der Nähe des Azotometerhahnes beeinträchtigen, können völlig beseitigt werden, wenn man den Hahn in Wegfall bringt. An seine Stelle setzt man einfach ein kleines Glasplättchen, welches exakt auf die Meßkapillare aufgeschliffen und poliert ist. Bei der Füllung des Azotometers läßt man die Kalilauge oben aus der Meßkapillare gerade noch etwas austreten und schiebt dann das Verschlußplättchen darüber. Man erhält auf diese Weise einen mindestens ebenso dichten Verschluß wie mit einem Hahn. Die Ablesung selbst eines einzigen Kubikmillimeters ist gerade so leicht wie die Ablesung eines größeren Volumens. Zwischen dem Deck-

plättchen und dem ersten Teilstrich wird das Volumen etwas kleiner sein als zwischen den übrigen Teilstrichen, weil in diesem Raum eine etwas größere Menge Kalilauge hängenbleibt. Dieser Unterschied läßt sich, wie früher angedeutet, leicht bestimmen.

Um den störenden Einfluß zu beseitigen, den die immer vorhandenen Verunreinigungen der Kalilauge beim Anhaften an der stark gekrümmten Wandung der Meßröhre durch Bildung von Flüssigkeitshöfen verursachen würden, ist es unerläßlich, die Lauge jeweils aus der Birne in das Azotometer hineinzufiltrieren. Zu diesem Zwecke bringt man am unteren Teil desselben eine Filtriervorrichtung an, welche entweder direkt angeschmolzen ist oder doch Glas an Glas mit einem starkwandigen Gummischlauch angesetzt wird. Das Filter selbst besteht aus festgestopfter Silberwolle mit zwei dazwischen eingelegten dünnen Schichten von wolligem Asbest, der zuvor mit starker Lauge gewaschen wurde. Es wird so dicht gemacht, daß sich das Azotometer bei hochgestellter Birne in ein bis zwei Minuten anfüllt. Man ist dann überrascht, wie schnell noch selbst die kleinsten Mikrobläschen in der spiegelblanken Kalilauge aufsteigen und wie leicht sie ohne die lästige Schaumbildung zerplatzen. Die Vorrichtung ist daher auch für das Pregl'sche Mikroazotometer mit Vorteil zu verwenden. Das Entleeren der Lauge in die Birne geschieht über einen zweiten Weg des Filtergerätes.

Mit dem Kapillarazotometer, wie man das oben beschriebene Meßgerät vielleicht benennen könnte, kommt man dem anfangs gestellten Ziel einen immerhin beachtlichen Schritt näher. Mit einer Einwaage von 40 mg einer nur 0,01% N enthaltenden Substanz bekommt man noch immer ein N-Volum über etwa sechs Millimeterteilstriche der Meßkapillaren, also eine im hahnlosen Azotometer noch recht gut ablesbare Menge. Wie schon erwähnt, läßt sich mit diesem selbst ein einziger Kubikmillimeter und weniger ablesen, so daß ein N-Gehalt von einem tausendstel Prozent noch mit Sicherheit erkannt werden kann[5]. Damit ist aber dem derzeitigen Bedürfnis des Industrielaboratoriums nach Anwendbarkeit der als Standardmethode geltenden N-Bestimmung nach

[5] Der Gebrauch einer Lupe erübrigt sich, da die Kapillare selbst Lupenwirkung besitzt.

Dumas auf Stoffe mit kleinem und kleinstem Stickstoffgehalt entsprochen, um so mehr, als es bei N-Gehalten unter einem hundertstel Prozent ohnehin lediglich auf die sichere Bestimmung der Größenordnung ankommt.

Zu bemerken ist noch, daß das Kapillarazotometer, dessen Gesamtbereich nur etwa hundert Kubikmillimeter umfaßt, schon allein deswegen nur für N-arme Substanzen in Frage kommt, weil größere Gasblasen nicht mehr in die feine Meßkapillare aufsteigen können. Zu einer noch weitergehenden Verfeinerung derselben liegt gegenwärtig kein Bedürfnis vor, zumal es vorher gelingen müßte, den Blindwert der Methode entsprechend weiter zu vermindern.

Zusammenfassung.

Es werden zwei Möglichkeiten zur Verbesserung der Analysengenauigkeit und zur Erweiterung der meßtechnischen Erfassungsgrenze des „Mikro-Dumas“ für Substanzen mit kleinem N-Gehalt von etwa einem Prozent abwärts (Teere, Öle, Benzine usw.) aufgezeigt und hinsichtlich ihrer methodischen Anwendbarkeit untersucht. Ferner wird ein hahnloses Mikroazotometer mit verfeinerter Meßröhre und eine dazugehörende Filtervorrichtung beschrieben[6].

[6] Die Herstellung des hahnlosen Kapillarazotometers mit Filtriergerät hat die Firma Paul Haack, Glastechnische Werkstätte, Wien, IX./3, Garelligasse, übernommen.

Über eine neue, äusserst empfindliche Reaktion des Koffeins und deren Anwendung zum lokalisierten Nachweis dieses Purinderivats in vegetabilischen Geweben.

Von

Ardoino Martini.

National-Universität des Litorals Rosario de Santa Fé, Argentinien.

(Eingelangt am 1. April 1932.)

Von allen Koffeinreaktionen, die in der bekannten mikrochemischen Literatur zu finden sind, befriedigt keine restlos vom analytischen Gesichtspunkt aus; denn es fehlt ihnen die eine oder andere der folgenden Bedingungen: absolute Spezifität, Einfachheit der Technik, regelmäßige Schnelligkeit des Nachweises und hohe Empfindlichkeit. Was die Lokalisierung des Nachweises in Geweben anbetrifft, so bemerkt H. Molisch[1], daß ein solcher mit den bisherigen Reaktionen des Koffeins nicht ausführbar ist.

Ein mikrochemischer Nachweis durch Kristallfällung ist auf folgende Weise möglich: Ein Tropfen einer Lösung von Koffeinchlorhydrat (1 : 1000), dem man einen kleinen Tropfen von Goldchlorid (10 : 100) zusetzt, liefert beim Eindunsten am Rande des Tropfens scharfe, hellgelbe Prismen. Mit größeren Lösungsmengen arbeitend, bilden sich die Kristalle langsamer und die Reaktion verliert so an Deutlichkeit.

Eine Verbesserung des vorstehend beschriebenen Nachweises gelingt, wenn zuletzt noch ein Tropfen einer gesättigten Lösung von NaBr zugesetzt wird. Dadurch nimmt die Flüssigkeit sofort eine rötliche Farbe an und es bilden sich dann mit größter Geschwin-

[1] Hans Molisch, Mikrochemie der Pflanze, vergl. auch Stephenson, Micro chemical Tests for Alcaloide.

digkeit zahlreiche Kristallisationszentren. Im Mikroskop erscheint das ganze Feld voll von nadelförmigen Mikrokristallen orangegelber Farbe, die in Bündel- oder Sternformen angeordnet sind oder aber durch allmähliches Anwachsen eine Art Grasbüschel von derselben Farbe bilden (Fig. 1). Auch mit Lösungen im Verhältnis von 1 : 2000 und mehr bleibt die Klarheit der Reaktionen bestehen. Die so entstandene Verbindung, die offenbar ein komplexes Bromaurat des Koffeins darstellt, hat wahrscheinlich die Formel $C_8H_{11}N_4O_2 . AuBr_4 . 2\,H_2O$. Die Reaktion unterbleibt bei Theobromin, auch wenn die Probe unter denselben Bedingungen vorgenommen wird.

Ich versuchte, dieselbe Reaktion mit Aufgüssen von Tee, Yerba-Mate und Kaffee und erhielt in allen Fällen positive Ergebnisse. Auch wandte ich diese Reaktion auf Längs- und Querschnitte von zuvor eingeweichten Kaffeebohnen an und beobachtete im Mikroskop genau die typischen Bündel im Innern der Endospermzellen oder reihenförmig in den Zellwänden verteilt (Fig. 2). Selbst in kleinen Stücken der Epidermis bilden sich die typischen Kristalle. Auch wenn man das Verfahren an Längs- oder Querschnitten von Tee oder Yerba-Mate vornimmt, erscheinen immer im Zellinnern oder um die Membran herum die charakteristischen Bündel; die beschriebene Kristallfällung läßt sich demnach zum lokalisierten Nachweis von Koffein verwerten.

Ardoino Martini. Über eine neue, äußerst empfindliche Reaktion des Koffeins und deren Anwendung zum lokalisierten Nachweis dieses Purinderivats in vegetabilischen Geweben.

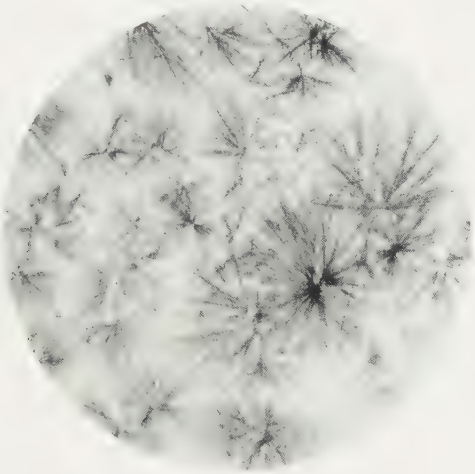


Fig. 1.

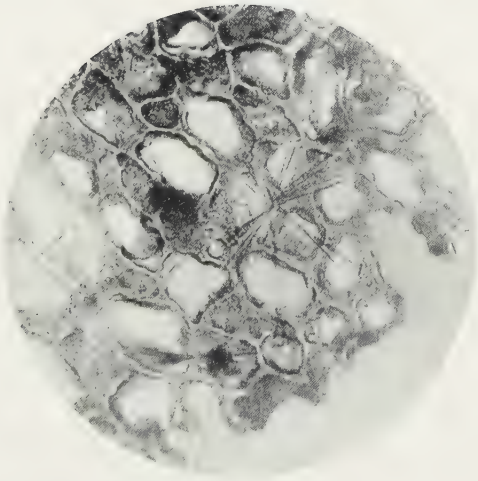


Fig. 2.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Ardoino Martini. Über eine neue empfindliche mikrochemische Reaktion des Kokains.

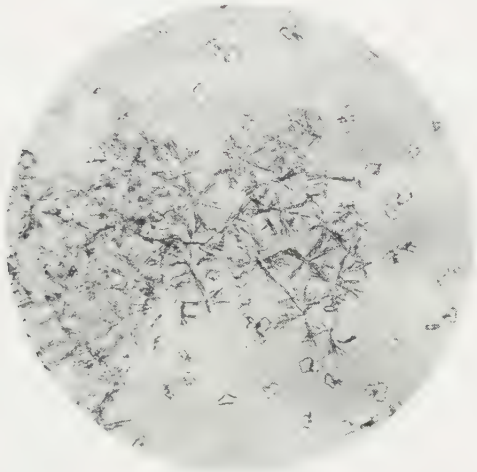


Fig. 1.

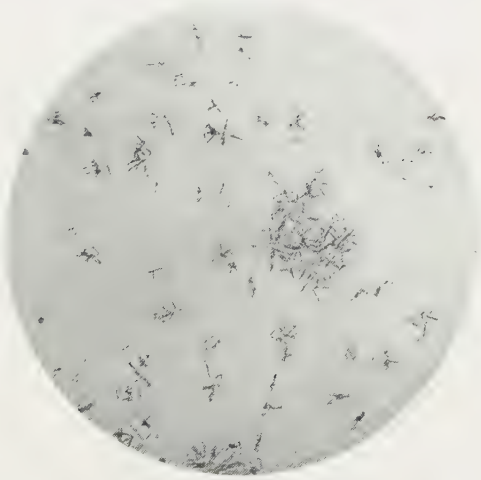


Fig. 2.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Über eine neue empfindliche mikrochemische Reaktion des Kokains.

Von

Ardoino Martini.

National-Universität des Litorals Rosario de Santa Fé, Argentinien.

(Eingelangt am 1. April 1932.)

Das von mir gebrauchte Reagens ist eine Lösung von $KPbJ_3$, welches auf folgende Weise hergestellt wird: Von einer 1%igen Bleinitratlösung (p. a.) wird zunächst gelbes PbJ_2 mittels einer gesättigten JK-Lösung gefällt und dieses in einem Überschuß von JK gelöst, wodurch eine kaum gebliche Flüssigkeit entsteht. Behandelt man einen Tropfen sehr verdünnter Chlorhydratlösung von Kokain (1 : 1000) mit einem Tropfen des genannten Reagens, so bildet sich unverzüglich ein weißlicher Niederschlag, welcher sich bei der Beobachtung im Mikroskop als Vereinigung einer Unmenge typischer Kristalle erweist, welche in Figur 1 und 2 wiedergegeben sind. Die Reaktion wird noch deutlicher, wenn man der Kokainlösung vor ihrer Behandlung mit dem Reagens einen Tropfen Aceton zusetzt. Das Reagens muß JK im Überschuß enthalten, denn sonst könnten sich an Stelle des komplexen PbJ_3-Kokains sechseckige, hellgelbe Plättchen von PbJ_2 bilden. Die Reaktion wird auch durch Lösungen hervorgerufen, die noch verdünnter sind als die oben angegebenen.

Bei der Wiederholung der Probe mit sehr verdünnten Lösungen anderer Alkaloide, wie Morphin, Kodein, Strychnin, Atropin, Apomorphin, Spartein, Chinin, Nikotin und Narcein sowie einiger anderer, erhielt ich entweder negative Ergebnisse oder amorphe Niederschläge, wodurch die Spezifität der Reaktion erwiesen ist. Die dem beschriebenen Reagens auf analoge Weise hergestellte Lösung von $PbBr_3'$ in KBr ergibt in den Kokainsalzlösungen Kristalle von derselben Form wie die genannten, jedoch ist ihre Empfindlichkeit etwas geringer.

Über eine neue mikrochemische Reaktion zur Erkennung des Mo, V und W.

Von

Ardoino Martini.

National-Universität des Litorals Rosario de Santa Fé, Argentinien.

(Eingelangt am 1. April 1932.)

In einer früheren Abhandlung[1] beschrieb ich einige Komplexverbindungen von Molybdän, Vanadin und Wolfram mit Brenzkatechin, welche sich für die mikrochemische Analyse der genannten Metalle eignen. Vor kurzem fand ich eine andere Reaktion, welche nach der im folgenden geschilderten Technik ebenfalls mikrochemisch zu verwenden ist:

Fügt man einem Tropfen einer Ammoniummolybdatlösung (1 : 100) solange kleine Mengen von reinem Brenzkatechin in Pulverform zu, bis die Flüssigkeit eine stark orangerote Färbung annimmt, gibt darauf mit einem dünnen Glasstäbchen einen kleinen Tropfen Benzilamin und zuletzt ein wenig Essigsäure in wäßriger Lösung (1 : 5) hinzu und rührt das Ganze rasch mit einem Glasstab um, so bleiben auf dem Objektträger rundliche, orangefarbige Riefen zurück. Bei der mikroskopischen Untersuchung erweisen sich diese als zahllose, gleichfarbige Kristalle, deren Form aus Abbildung 1 zu ersehen ist. Die ihnen wahrscheinlich entsprechende Formel ist, analog den oben erwähnten Verbindungen, folgende:

$$\left[\begin{matrix} {}^{V} & (OC_6H_4O)_2 \\ OMoOH & \end{matrix}\right] H_2 . CH_3 . CO . O . C_6H_5 . CH_2 . NH_2.$$

Für die Erkennung des V geht man von einem Vanadiumsalz aus (z. B. VCl_3 im Verhältnis von 1 : 100) und geht in gleicher Weise

[1] Mikrochemie, **VI**, 63 (1928).

Ardoino Martini. Über eine neue mikrochemische Reaktion zur Erkennung des Mo, V und W.

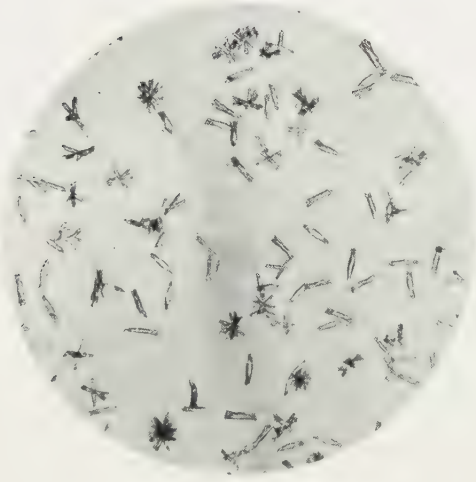


Fig. 1.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

wie beim Molybdat vor. Man erhält eine Unmenge hellgelber Kristalle, die in Abbildung 2 wiedergegeben sind.

$$\left[\begin{matrix} {}^{V} & (OC_6H_4O)_2 \\ OWOH & \end{matrix}\right] H_2 . CH_3 . CO . O . C_6H_5 . CH_2 . NH_2.$$

Die Erkennung des W in seinen Verbindungen (z. B. Natriumwolframatlösung 1 : 100) ist „mutatis mutandis" analog der oben beschriebenen. Ergebnis: Zahlreiche, schwarze, in Rosettenform gruppierte Kristalle.

Wiederholt man dieselben Reaktionen mit viel verdünnteren Lösungen, so bilden sich immer die jedem Kation entsprechenden charakteristischen Mikrokristalle.

Mikrohalogenbestimmung ohne Verbrennung, durch Fällung aus organischen Lösungsmitteln anwendbar bei Substanzen, die das Halogen in leicht ionisierbarer Form enthalten.

Von

Alfons Schloemer.

Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

(Eingelangt am 23. April 1932.)

Es bietet stets einen Vorteil, die Mikrohalogenbestimmung ohne Verbrennung durchzuführen. Das ist bei allen Substanzen möglich, in denen das Halogen nur locker gebunden oder leicht, z. B. durch alkoholische Kalilauge oder feuchtes Silberoxyd, abspaltbar ist. Oft gelingt es auch, locker gebundenes neben fest verankertem Halogen quantitativ zu bestimmen, wie das makroanalytisch bereits ausgeführt wurde[1].

Benutzte Reagenzien: destilliertes Wasser, Salpetersäure, wässerige Silbernitratlösung nach Pregl[2]; alkoholische Silbernitratlösung, hergestellt aus kalt gesättigter, filtrierter Lösung durch Verdünnen mit dem zehnfachen Volumen; organische Lösungsmittel, destilliert, wenn nötig, über einigen Zentigramm Silbernitrat.

Zum Filtrieren benutzt man die Filtriervorrichtung mit dem

[1] s. z. B. H. Walther, Diss., Rostock 1903, S. 17; ferner J. B. Cohen, H. M. Dawson, J. R. Blockey, A. Woodmansey: Journ. chem. Soc. London, **97**, 1625 (1910).

[2] Fr. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., 1930, S. 131.

Halogenfilterröhrchen und zum Trocknen den Regenerierungsblock nach PREGL.

Die Einwaage geschieht in einem Platinschiffchen, das etwa 200 bis 300 mg wiegt und nur abgerundete Ecken und Kanten hat, damit beim Abspülen keine Substanzteilchen in den Ecken hängen bleiben können.

Die Entwicklung des Halogensilberniederschlages richtet sich nach der Art der zu analysierenden Verbindung.

Bei Halogenwasserstoffadditionsprodukten, z. B. Dihydro-dichlor-Abietinsäure oder Monohydro-monochlor-Abietinsäure sowie Methyl- und Äthyl-ester und den entsprechenden Bromprodukten, ferner bei β-Brom-Bornylencarbonsäure-hydrobromid und j-Brom-Camphencarbonsäure-hydrobromid, geschah das folgendermaßen:

Nachdem man das Wägeschiffchen, das man mit einer Pinzette mit Platinspitze anfaßt, mit dem betreffenden Lösungsmittel, Essigester, Eisessig, Aceton, Äthyl- oder Methylalkohol, aus einer Spritzflasche in dünnem Strahl mit insgesamt 20 cm^3 gründlich abgespült hat, versetzt man die Lösung mit 1 cm^3 Salpetersäure und mit drei- bis fünfmal so viel an alkoholischer Silbernitratlösung, als theoretisch nötig ist. Man läßt eine Viertelstunde bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt noch eine halbe Stunde bis fast zum Siedepunkt des Lösungsmittels. Sollte der Halogensilberniederschlag sich noch nicht genügend zusammengeballt haben, so taucht man das Fällungsgefäß einige Male abwechselnd in heißes und kaltes Wasser. Man läßt absitzen, saugt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht mit Lösungsmittel stark nach, um vor allen Dingen das organische Spaltprodukt auszuwaschen. Anschließend wird mit Alkohol und abwechselnd mit Alkohol und mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bis der Niederschlag quantitativ auf das Filter gebracht ist.

Ist das Hydrohalogenid in Wasser oder Salpetersäure löslich, so kann man natürlich auch in wässeriger Lösung arbeiten[3]. Zur Beförderung der Zusammenballung des Niederschlages kann man dann einige Tropfen Äther hinzufügen[4].

[3] C. BÜLOW u. J. DEIGLMAYR, B., 37, 1797 (1904), F. HERNLER, PREGL-Festschrift, Wien 1929, S. 140.

[4] E. ALEFELD, Ztschr. analyt. Chem., 48, 79 (1909).

Säurechloride kann man in Wasser lösen, mit Soda neutralisieren, mit Salpetersäure ansäuren und mit Silbernitrat fällen[5].

Halogene in Seitenketten lassen sich auch aus organischen Lösungsmitteln oft mit alkoholischer Silbernitratlösung ausfällen.

Bei einer Einwaage von 3 bis 8 mg stehen die Werte an Genauigkeit den durch Verbrennung gewonnenen Analysenresultaten in keiner Weise nach. Die Kontrollanalysen wurden ausgeführt mit einem Verbrennungsrohr nach A. SOLTYS, das statt der Perlen eine Hartglasspirale enthält[6]. Mit diesem Rohr wurden bisher nur gute Erfahrungen gemacht.

Als Beispiele für die angegebene Methode seien folgende Analysen angeführt:

Monohydro-monochlor-Abietinsäure $C_{20}H_{31}ClO_2$.

Fällungsanalyse:

4,723 mg, 5,244 mg Subst.; 2,020 mg AgCl; 2,205 mg AgCl;
Gef.: 10,58%; 10,40% Cl; ber.: 10,47% Cl.

Kontrollanalyse[7] durch Verbrennung:

3,241 mg; 3,508 mg Subst.; 0,346 mg: 0,370 mg Cl;
Gef.: 10,68%; 10,54% Cl; ber.: 10,47% Cl.

Monohydro-monochlor-Abietinsäure-Äthyl-Ester $C_{22}H_{33}ClO_2$.

Fällungsanalyse:

4,635 mg; 5,862 mg Subst.; 1,799 mg; 2,317 mg AgCl;
Gef.: 9,60%; 9,78% Cl; ber.: 9,67% Cl.

Kontrollanalyse durch Verbrennung:

8,608 mg; 6,894 mg Subst.; 3,376 mg; 2,665 mg AgCl;
Gef.: 9,70%; 9,56% Cl; ber.: 9,67% Cl.

Herrn Prof. P. Levy sowie Frau Dr. M. Lipp, Aachen, meinen herzlichen Dank für das mir zur Verfügung gestellte Material und für manchen guten Rat.

[5] H. MEYER, Monatsh. Chem., 22, 109; 415 (1901).

[6] s. a. C. WEYGAND, Quantitative analytische Methoden der organischen Chemie, 1931, S. 170.

[7] Diese Kontrollanalyse wurde durch die Firma Schöller, Berlin, ausgeführt.

Entgegnung zur Bemerkung von Hans Kleinmann zu meiner Arbeit: „Mikrophosphorsäure-Bestimmung mit Strychninmolybtat“[1].

Von

Eduard Rauterberg.

(Eingelangt am 6. Mai 1932.)

Eine herabsetzende Kritik der Arbeiten von H. Kleinmann hat dem Verfasser vollkommen ferngelegen. Der Verfasser hat rein sachlich seine Erfahrungen wiedergegeben. Selbstverständlich wurde bei der Herstellung der Reagenzien und der Trübungen genau nach den Vorschriften von Kleinmann verfahren. Das von Kleinmann vorgeschlagene Nephelometer konnte dagegen nicht benutzt werden. Es wurde, wie beschrieben, mit dem Stufenphotometer von Z e i ß gearbeitet. Das Stufenphotometer ist sehr gut geeignet, geringe Trübungsunterschiede zu erfassen. In der Vielseitigkeit seiner Verwendbarkeit ist es dem Nephelometer von Kleinmann sicher überlegen. Bei Verwendung des „Trübungsmessers“ als Zusatzapparat zum Stufenphotometer kann z. B. auch der Thyndallkegel der Strychnin-Molybdat-Trübung gemessen werden. Mit dem Stufenphotometer werden absolute Werte über den Trübungsgrad erhalten, die bei dem Nephelometer freilich auch erhalten werden können. Gewöhnlich wird aber bei dem Nephelometer gegen eine ebenso hergestellte Vergleichslösung eingestellt. Wenn die Vergleichslösung zufällig eine Abweichung ergibt, ist das Analysenresultat auch falsch.

Die Verwendung einer anderen Apparatur zur Messung der Trübungen kann für das Versagen des Reagens nach Kleinmann nicht verantwortlich gemacht werden. Das Versagen des Reagens muß wohl von bisher ungeklärten Zufälligkeiten abhängig sein. Kleinmann hatte mit seinem ersten salzsauren Strychnin-Molybdat-Reagens zur Phosphorsäurebestimmung gute Erfahrungen gemacht. Da das Reagens aber manchmal versagte, wurde von Kleinmann versucht, den Grund für das Versagen zu ermitteln.

[1] Vergl. H. Kleinmann, Mikrochemie, **XI**, 139 (1932), sowie E. Rauterberg, Mikrochemie, **X**, 467 (1932).

KLEINMANN[2] schreibt darüber: „Als wesentliches Fehlermoment stellt sich die Verschiedenheit der angewandten Molybdänsäurepräparate heraus. Aber auch bei Abstellung dieser Variationsmöglichkeit waren die Ergebnisse nicht befriedigend, und es gelang nicht, die Ursache für die Schwankungen, die seinerzeit nicht beobachtet wurden, sicher zu ermitteln." Bei dem schwefelsauren Reagens sollen derartige Schwankungen nicht auftreten.

Den Grund für das Versagen des salzsauren Reagens in einigen Fällen konnte KLEINMANN also nicht finden. Sollte die Vermutung des Verfassers zustimmen, daß die verschiedenen möglichen Polymolybdate, die beim Ansäuern der Natriummolybdate entstehen können, dafür verantwortlich zu machen sind, so ist es sehr gut möglich, daß das schwefelsaure Reagens auch einmal versagen kann. Um diese Fehlermöglichkeit auszuschalten, wurde, wie erwähnt, vom Verfasser das Molybdänsäureanhydrid direkt in Schwefelsäure gelöst. Auf Zahlenangaben hat der Verfasser verzichtet, da dieselben nur gemacht werden sollen, wenn sie zum Verständnis unbedingt erforderlich sind. Außerdem war nicht beabsichtigt, die Unbrauchbarkeit des KLEINMANN'schen Reagens zu beweisen, es sollte nur ein Reagens und eine Meßmethodik bekanntgegeben werden, mit denen der Verfasser gute Erfahrungen gemacht hat.

SCHLUSSWORT ZUR OBIGEN BEMERKUNG VON EDUARD RAUTERBERG.

Herr RAUTERBERG gibt zu, die von mir beschriebene Trübungsreaktion apparativ anders gemessen zu haben, als von mir vorgeschrieben wurde. Auf die zahlreichen Kautelen der Trübungsmessung und auf die durch apparative Änderungen bedingten Schwierigkeiten kann ich an dieser Stelle nicht eingehen.

Zur Stützung seiner Kritik greift Herr RAUTERBERG dann auf das von mir 1919 angebene salzsaure Reagens zurück, das ich selbst verlassen und 1926 durch ein neues ersetzt habe.

Es erübrigt sich, diesen Feststellungen weitere Ausführungen hinzuzufügen.

H. KLEINMANN.

[2] Biochem. Ztschr., **174**, 44 (1926).